Ueber den Reaktionsverlauf heterogener katalytischer Hydrierungen und den Einfluß von Trägersubstanzen und Giften auf die Katalysatorwirkung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin
von

Abram Durczin
aus Dawid-Grodek

Tag der Promotion: 31. Mai 1933.

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen KG., Ohlau i. Schl.

Referenten: Professor Dr. Th. Sabalitschka

Professor Dr. C. Mannich.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

A. Allgemeiner Teil.

Einleitung: Uebersicht über die Theorien der heterogenen Katalyse 5

Kinetik der Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen 8

Einfluß von als Trägersubstanzen benutzten Adsorbentien auf die katalytische Aktivität . . 17

Einfluß von Giften auf die katalytische Aktivität . 21

B. Experimenteller Teil.

Versuchsmethodik 30

Vorversuche 32

Ueber den Einfluß der Bernsteinsäure . . . 35

Adsorptionsvermögen des palladinierten Wollstoffes gegenüber Fumar- und Maleinsäure . . 36

Hydrierungsdiagramm für Malein- und Fumarsäure 39

Versuche mit als Träger benutzten Adsorbentien . 43

Vergiftungsversuche 50

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533918_0068

Allgemeiner Teil.

Die Katalyse und alle ihre Begleiterscheinungen stehen schon seit jeher im Mittelpunkte des wissenschaftlichen Interesses. Diese Tatsache bedarf keiner weiteren Rechtfertigung, wenn man einerseits die großen mit Hilfe der Katalysatoren auf den verschiedenartigsten Gebieten erzielten Erfolge und andererseits die zur Forschung anregende Rätselhaftigkeit der katalytischen Erscheinungen berücksichtigt. Leider muß man feststellen, daß trotz eifriger Forschung die praktische Verwertung der katalytischen Wirkung weit mehr fortgeschritten ist als die theoretische Durchdringung der Letzteren.

Zwar sind die Erscheinungen der homogenen Katalyse, die sich in einem homogenen Medium abspielen, insofern aufgeklärt, indem bei vielen Reaktionen festgestellt ist, daß der ablaufende katalytische Prozeß über Zwischenverbindungen, gebildet aus dem Katalysator und den Reaktionsteilnehmern, vor sich geht[1]. In vielen Fällen konnten sogar die Zwischenverbindungen als wohl definierte chemische Individuen isoliert werden. Dagegen ist es bisher nicht gelungen, eine einheitliche Theorie zur Erklärung der an Grenzoberflächen vorkommenden heterogenen Katalyse und aller mit ihr verbundenen Erscheinungen aufzustellen. Die Schwierigkeiten, die der Aufstellung einer solchen Theorie entgegenstehen, sind im Wesen der heterogenen Katalyse begründet: Sie spielt sich ab an Grenzflächen und wird infolgedessen von Adsorptionserscheinungen begleitet. Das sind Umstände, die den Reaktionsverlauf im stärksten Maße beeinflussen, aber zu gleicher Zeit diesen auch unübersichtlich gestalten.

Eins steht fest, daß die ältere Definition des Katalysators als eines Stoffes, der, ohne an der Reaktion teilzunehmen, nur durch seine Gegenwart diese beschleunigt, bereits überholt ist. Es handelt sich nun hauptsächlich um die Frage, in welcher Weise der Katalysator in den Reaktionsverlauf eingreift. Die physikalische Deutung der heterogenen Katalyse ist insofern unbefriedigend, als von diesem Standpunkt aus die Frage über

1) Sabatier: Die Katalyse.

die spezifische Wirkung der Katalysatoren nicht beantwortet werden kann. Da sich hierbei chemische Einflüsse geltend machen, so versucht man, die Zwischenverbindungstheorie auch auf die heterogene Katalyse anzuwenden[2], ohne die sich daraus ergebenden theoretischenSchwierigkeiten zu übersehen.

Bezüglich der Beschaffenheit der Oberfläche vertritt neuerdings Taylor[3] die Anschauung, daß sie keinesfalls homogen ist. Stellen von verschiedenem Sättigungsgrade wechseln mit einander ab, und von diesen topochemisch ausgezeichneten Stellen, den sogenannten aktiven Zentren, geht vor allem die katalytische Wirkung aus. In diesem Zusammenhange soll auch die chemische Auffassung der Adsorption, wie sie von Haber[4] und Langmuir[5] vertreten wird, erwähnt werden. Danach wird die Adsorption an der Oberfläche hervorgerufen durch die freien Valenzkräfte derselben und erreicht ihren Sättigungsgrad, sobald sie von einer Schicht von monomolekularer Schichtdicke überzogen ist. Diese Schicht, in der zuweilen die adsorbierten Moleküle in bestimmter Weise orientiert sind, ist der eigentliche Sitz der Reaktion. Die Bedeutung dieser Auffassung liegt darin, daß sie als Kompromiß zwischen der „Zwischenprodukt-Theorie" und derjenigen der reinen, physikalischen Adsorption angesehen werden kann. An letztere Auffassung schließt sich die von Rosenmund und Zetzsche[6] begründete „Komplextheorie" an, wonach der Katalysator mit allen Komponenten einen äußerst labilen Komplex bildet, und der Reaktionsverlauf durch die sich einstellende Kräfteverteilung bestimmt wird. Um die kurze Uebersicht über die Theorien der heterogenen Katalyse zu vervollständigen, mögen noch diejenigen Anschauungen hervorgehoben werden, die die Bildung von Zwischenprodukten ausschließen und die Wirkung der Katalysatoren darin erblicken, daß die adsorbierten Moleküle durch die Kraftfelder der Oberfläche deformiert und hiermit aktiviert werden[7]. Auch Haber[8] sieht in der Katalyse einen Vorgang, dessen erste Phase eine elektrodynamische Verzerrung der Moleküle durch die Atomfelder an der Grenze

2) Sabatier: Die Katalyse; Mittasch B, 59,13 (1926); Armstrong C. 1921. I. 650; C, 19 1, III, 1388; C. 1922, III, 110, 229.
3) Physical. Chem. 30, 145.
4) Zt. für Elektrochemie 20, 521, (1914).
5) Journal American Chem. Soc. 38, 2221, (1916).
6) B. 24, (1921), 425.
7) A. 440, 177, (1924); B, 58, 2755 (1925),
8) Naturw. 10, 1048 (1922).

des festen Kontaktes gegen den Gasraum ist. Bancroft[9] sieht das Wesen der Katalyse in Aufhebung von Bindungen und in Schaffung von Radikalen, und demnach sind alle katalytischen Reaktionen nicht Molekülreaktionen, sondern nur Reaktionen zwischen Radikalen. Die Zahl der Theorien könnte man noch beliebig vergrößern, aber schon aus dem Obigen ist zu ersehen, wie weit die Meinungen über das Wesen der heterogenen Katalyse auseinandergehen. Der Mangel an einer allgemein gültigen Theorie kann trotzdem nicht hindern, einzelne Teilfragen einer Lösung zuzuführen.

Adsorption, Beschaffenheit der Katalysatoren und ihrer Träger sind wichtige Faktoren der heterogenen Katalyse und für die katalytische Wirksamkeit von größter Bedeutung. Sabalitschka und Moses[10] untersuchten die Beziehungen zwischen dem Adsorptionsvermögen des Trägers und der katalytischen Aktivität der Metallträger-Katalysatoren. In einer weiteren Arbeit[11] setzten Sabalitschka und Zimmermann diese Untersuchungen fort. Im Anschluß daran sollte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Sabalitschka die Kinetik der heterogenen katalytischen Hydrierungen ungesättigter organischer Verbindungen und im Zusammenhang damit die Wirkung von als Trägersubstanzen benutzten Adsorbentien auf diese katalytische Hydrierung untersuchen.

Solche Untersuchungen sind nur durchführbar, wenn man über einen Katalysator verfügt, der in verschiedenen Reaktionsgemischen wiederholt benutzt werden kann, ohne daß er dabei seine Aktivität von sich aus irgendwie verändert. Als ein diese Bedingungen erfüllender Katalysator erwies sich palladinierter Wollstoff. Die Auffindung eines derartig bequem zu handhabenden Katalysators regte auch an, ihn zu Studien der Einwirkung von Giften auf die katalytische Aktivität zu verwerten. Mithin gliedert sich diese Arbeit in folgende Hauptteile:

I. Kinetik der Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen.
II. Einfluß von als Trägersubstanzen benutzten Adsorbentien auf die katalytische Aktivität.

9) J. Engin. Chem. 16, 271 (1924).
10) B. 60, 786 (1927).
11) B. 63, 375 (1930).

III. Einfluß von Giften auf die katalytische Aktivität.

I.

Den wahren Verlauf einer Reaktion lassen die Reaktionsgleichungen, die nicht mehr als ein Schema des Reaktionsmechanismus sind, nicht genügend erkennen. Einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus gewährt die Kinetik der Reaktion. Aus der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich im Zusammenhang mit der Bestimmung der Reaktionsordnung weitere Schlüsse ziehen über das Wesen der Reaktion und die sie beeinflussenden Faktoren.

Es ist daher verständlich, daß man mit Hilfe der chemischen Kinetik versucht, auch über die katalytischen Vorgänge Aufschluß zu erhalten. Denn die spezifische Wirkung der Katalysatoren besteht nicht nur in einer Lenkung des Reaktionsverlaufs in bestimmte Bahnen, indem von allen thermodynamisch möglichen Reaktionen nur Einzelne gefördert werden[12], sondern auch in einer Aenderung des zeitlichen Reaktionsverlaufs. So verläuft nach Hinshelwood[13] die Zersetzung von N_2O in homogener Phase bimolekular, dagegen als heterogene Reaktion an der Oberfläche von Gold und ebenso von Platin monomolekular. Auch die sogenannten Wandreaktionen, die sich an den Gefäßwänden abspielen und von diesen katalytisch beeinflußt werden, wie z. B. die Zersetzung von PH_3 in Porzellan-Gefäßen oder der Zerfall des SbH_3, der durch das auf den Gefäßwänden ausgeschiedene Antimon beschleunigt wird, folgen in ihrem Verlaufe der Reaktionsgleichung 1. Ordnung. Somit sind die meisten im homogenen System beobachteten Reaktionen 1. Ordnung nicht dem homogenen System zukommend, sondern durch Wandreaktionen bedingt; danach könnte man im heterogenen System einen wenn auch nur scheinbaren monomolekularen Reaktionsverlauf erwarten.

Neben diesem Reaktionstypus kommt auch ein anderer vor, nämlich der von 0=ter Ordnung, dessen Charakteristik ist, daß

$$\frac{dx}{dt} = \text{const.}$$

12) B. 59, 13 (1926).
13) Pr.Royal soc. A. 108 (1925).

ist. So verläuft die Zersetzung von Ammoniak an Wolfram nach der nullten Ordnung, was durch die Linearität des Reaktionsverlaufs bestätigt wird[14]. Beide Reaktionen sind durch die Adsorptionsverhältnisse an der Oberfläche bestimmt. Eine Reaktion nullter Ordnung kann in die der ersten übergehen, wenn im Reaktionsverlaufe die dieser Ordnung entsprechenden Bedingungen entstanden sind.

Der zeitliche Verlauf von katalytisch beeinflußten Reaktionen wurde sowohl im homogenen, wie im heterogenen System vielfach untersucht. Bredig und seine Mitarbeiter untersuchten den zeitlichen Verlauf der H_2O_2-Zersetzung durch anorganische Fermente (kolloidales Platin und Palladium) und konnten feststellen, daß die Reaktion annähernd monomolekular verläuft. Allerdings unterstreicht er[15], daß die einfache logarithmische Formel nicht als allgemein gültig anerkannt werden kann. Sie ist bei Hydrierungen nur eine Seltenheit, was durch verschiedene Nebenwirkungen durchaus verständlich ist. Auch Krestinski und Persianzewa[16] äußern sich in diesem Sinne, daß der schnelle Verlauf der Hydrierung unter der Wirkung des kolloidalen Platins entsprechend der ersten Ordnung nur eine Seltenheit ist.

Schmidt[17], der in der Hydrierung eine Jonenreaktion sieht, die von Jonendissoziation des Wasserstoffs beherrscht ist, stellt fest, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit einer monomolekularen Gleichung entspricht. Auch Armstrong und Hilditsch[18] haben den monomolekularen Verlauf der Fetthydrierung für reine Substanzen nachgewiesen.

Ueber die wahre Ordnung der Reaktion kann durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit allein nicht entschieden werden. Man muß sich vergegenwärtigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit gewissermaßen die Resultierende mehrerer Faktoren ist, die als Reaktionsbedingungen schlechthin bezeichnet werden. So ist die Hydrierungsgeschwindigkeit abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer an den Katalysator, von der Umsetzungsgeschwindigkeit an demselben und von dem Abtransport der Reaktionsprodukte von der Oberfläche des Katalysators. Bisweilen kann die Reaktionsgeschwindigkeit in sichtbare Abhängigkeit von

14) Hinshelwood und Burk J. Chem. Soc. 127, 1116 (1925)
15) B. 63, 488 (1930).
16) B. 63, 181 (1930).
17) Zt. Elektrochemie 36. 677. (1930)
18) Proc. Roy. Soc. 137, 32.

nur einer der Geschwindigkeiten geraten, wenn deren Größe erheblich hinter den möglichen Größen der anderen Geschwindigkeiten zurückbleibt[19]. In letzterem Falle ist die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit diejenige des langsamen, die Reaktion beherrschenden Vorgangs. Nach Bodenstein[20] wird die Geschwindigkeit der Oxydation des SO_2 an Platin durch die Diffusion des Gases durch die am Katalysator gebildete Schicht von SO_3 bestimmt.

Aus den oben erwähnten Gründen mußte man bei der Untersuchung über die Kinetik der heterogenen Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen die Reaktionsbedingungen feststellen, um den Hydrierungsverlauf beurteilen zu können.

Ich benutzte als zu hydrierende Substanzen Malein- und Fumarsäure; zimtsaures Natrium mußte wegen seiner herabsetzenden Wirkung auf die Aktivität des Katalysators ausscheiden.

Die Wirksamkeit eines Katalysators wird, abgesehen von den Reaktionsbedingungen, durch die Entwicklung seiner Oberfläche oder — was dasselbe ist — durch den Verteilungsgrad maßgebend bestimmt. Das ist durchaus verständlich, denn nur ein fein verteilter Katalysator ist durch viele ungesättigte, aus dem gesamten Gitter herausragende Atome, die sogenannten „aktiven Zentren" ausgezeichnet. Von der Zahl und gegenseitigen Anordnung der aktiven Zentren ist, wie letztens nachgewiesen wurde[21], die katalytische Aktivität sehr abhängig, wenn nicht ganz durch diese bedingt. Aus diesem Grunde werden größtenteils die Katalysatoren so hergestellt, daß die katalytisch wirksamen Metalle auf Trägersubstanzen wie Kohle, $BaSO_4$, Asbest, die eine gute Entwicklung ihrer Oberfläche und einen feinen Verteilungsgrad ermöglichen, niedergeschlagen werden. Sabalitschka und Zimmermann[22] konnten nachweisen, daß man mit gleichen Palladiummengen Katalysatoren von verschiedener Aktivität erhalten kann, je nach den Reduktionsbedingungen und dem Verteilungsgrade der Trägersubstanzen. Außerdem hängt noch die Wirksamkeit der durch die Beladung einer Trägersubstanz mit Palladium erhaltenen Katalysatoren wesentlich davon ab, wie weit die zu re-

19) Sabalitschka u. Moses B. 60, 786 (1927).
20) Zt. Phys. Chem. B. 2, 345—348 (1929).
21) Taylor, J. Physic. Chem. 30, 145; C. (1926), I. 2529.
22) B. 63, 375 (1930).

duzierende Palladiumverbindung vor der Reduktion von der Trägersubstanz adsorbiert war[23].

Man sollte erwarten, daß dies auch für den von mir als Träger benutzten Wollstoff gilt, dessen Adsorptionsvermögen gegenüber $PdCl_2$ seine Verwendung als Katalysatorträger ermöglicht. Die Hydrierungsversuche mit Pd-Wollstoff haben gezeigt, daß seine katalytische Aktivität sehr gering ist im Vergleich mit palladinierter Kohle oder $BaSO_4$, deren katalytische Aktivität selbst bei kleineren Palladiummengen bedeutend größer ist.

Die Wirksamkeit des Pd.-$BaSO_4$ beruht neben seinem Verteilungszustande hauptsächlich auf seinem guten Suspensionsvermögen im Reaktionsgemische, das seine gleichmäßige Verteilung darin beim Schütteln ermöglicht und das Herandiffundieren der Reaktionsteilnehmer an die aktiven Zentren erleichtert. Der zusammengerollte Palladium-Wollstoff ist dagegen weder durch ein gutes Suspensionsvermögen, noch durch einen feinen Verteilungszustand ausgezeichnet. Selbst bei guter Verteilung des Palladiums an seiner Oberfläche, was wegen der faserigen Natur des Wollstoffes zweifelhaft ist, könnten die aktiven Zentren wegen gegenseitiger Störung nicht voll zur Geltung kommen. Ein Zusammenrollen des Katalysators ist mit einer weiteren Verringerung seiner katalytischen Aktivität verbunden. Je loser der Katalysator zusammengebunden war, umso größer war seine katalytische Aktivität.

Aus alledem geht hervor, daß wir im Pd-Wollstoff einen Katalysator von sehr schwacher Wirksamkeit haben. Doch bietet er einige Vorteile, die gerade für vergleichende Messungen von wichtiger Bedeutung sind.

Um die Einflüsse der verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Wirkung eines Katalysators beobachten zu können, ist es nötig, zu einer derartigen Versuchsreihe stets denselben Katalysator unter Konstanz seiner katalytischen Aktivität zu verwenden. Es muß der betreffende Katalysator von dem jeweiligen Reaktionsgemisch nach der Katalyse bequem zu trennen und zu reinigen sein. Diese Bedingungen erfüllt ein mit Hilfe von Kohle oder $BaSO_4$ und einem Katalysator-Metall hergestellter Katalysator bekanntlich nicht. Ein den Bedingungen entsprechender Katalysator wurde aber gefunden unter der Anwendung von Wollstoff als Trägersubstanz von Palladium.

23) Sabalitschka und Moses B. 60, 786 (1927).

Ueber die anderen Eigenschaften des palladinierten Wollstoffes wird im folgenden berichtet.

Die Konstanz der katalytischen Aktivität ist von größter Bedeutung, denn nur unter diesen Bedingungen sind vergleichende Messungen möglich. Da außerdem die Umsetzungsgeschwindigkeit am Katalysator im direkten Verhältnis zu seiner Aktivität steht, so folgt aus der Konstanz der Letzteren auch die Unveränderlichkeit der Ersteren während des Reaktionsverlaufes. Diese Feststellung ist umso wichtiger, da man mit der Möglichkeit der Inaktivierung bei allen katalytischen Prozessen rechnen muß, sei es durch irgendwelche Verunreinigungen oder durch Reaktionszwischenprodukte. Letztere Möglichkeit ist durchaus wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, daß dem Katalysator keine passive Vermittlungsrolle zwischen den reagierenden Molekülen zukommt, sondern mit der Katalyse eine bisweilen weitgehende Deformation der Molekeln verbunden ist.

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß die Aktivität eines Katalysators bei seiner Verwendung im technischen Prozeß im Laufe der Zeit abklingt und nur durch verschiedenartige Behandlung regeneriert werden kann. Nach Zelinsky[24] tritt, wenn organische Verbindungen der Katalyse unterliegen, ein weitgehender Zerfall ein, so daß die aktive Oberfläche sich allmählich mit einem dünnen Kohlehäutchen überdeckt, was zur Schwächung bzw. zum Erlöschen der katalytischen Wirksamkeit führt. Allerdings darf diese Feststellung nicht verallgemeinert werden. Die Versuche mit äquivalenten Mengen der zu hydrierenden Verbindungen, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle angeführt werden, haben bewiesen, daß die katalytische Aktivität bei fortgesetzter Hydrierung von Fumar- und Maleinsäure nicht beeinträchtigt wird.

Tabelle 1:

Verbindung	t für $^2/_3$ I.	II.	Katalystische Aktivität I.	II.
Maleinsäure	586	564	1,70	1,70
Fumarsäure	840	900	1,20	1,11
Zimtsaures Natrium	2340	6660	0,43	0,15

In dieser Tabelle und auch sonst ist die katalytische Aktivität durch den der Reaktionsgeschwindigkeit proportionalen

24) B. 59, 156 (1926).

Wert 1000/t ausgedrückt, wo t die Zeit in den Sekunden bedeutet, in der $^2/_3$ der zur Hydrierung gelangten Verbindung hydriert wurden. Die Begründung, warum dieser Wert als Maß für die katalytische Aktivität gewählt worden ist, wird im folgenden gegeben.

Wenn auch die Konstanz der Aktivität bei der Fumar- und Maleinsäure erwiesen ist, so zeigt sich die auffallende Tatsache, daß Fumarsäure langsamer hydriert wird als die Maleinsäure. Die verschiedene Hydrierungsgeschwindigkeit der beiden Säuren ist keine vereinzelte Tatsache, und wie Paal und Schiedewitz[25] bewiesen haben, ist es eine allgemeine Regel, daß die Cis-Säuren schneller reduziert werden als die isomeren Transsäuren. Im Gegensatz zu Fumar- und Maleinsäure zeigt sich bei wiederholter Hydrierung von zimtsaurem Natrium ein sprunghafter Abfall der Aktivität. Die Tatsache läßt auf eine Inaktivierung des Katalysators schließen, was bei dem kohlenstoffreichen zimtsauren Natrium eher eintreten kann als bei der Fumar- und Maleinsäure.

Zusammenfassend kann man sagen: die katalytische Aktivität wird bei der Hydrierung von Fumar- und Maleinsäure nicht merklich beeinträchtigt, dagegen ist die Hydrierung von zimtsaurem Natrium von einer Inaktivierung des Katalysators begleitet. Daher konnte zimtsaures Natrium zu den weiteren Versuchen nicht verwendet werden.

Die Endprodukte der katalytischen Reaktion müssen von der aktiven Oberfläche abtransportiert werden, um das Herantreten der Reaktionsteilnehmer an die aktiven Zentren zu ermöglichen. Die Geschwindigkeit, mit welcher dieses Wegdiffundieren vom Katalysator erfolgt, ist in vielen Fällen für die Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebend. In welcher Weise beeinflußt nun die bei der Hydrierung von Fumar- und Maleinsäure gebildete Bernsteinsäure die Hydrierungsgeschwindigkeit? Sie kann einerseits eine Giftwirkung ausüben, andererseits kann sie, wenn der palladinierte Wollstoff für sie ein größeres Adsorptionsvermögen als für die Reaktionsteilnehmer hätte, verzögernd wirken, indem sie die Letzteren von der Oberfläche verdrängt.

Zur Feststellung des Einflusses der Bernsteinsäure auf die katalytische Aktivität wurden sowohl Adsorptionsversuche wie Hydrierungen der Maleinsäure für sich und unter Zusatz

25) B. 60, 1221 (1927).

von Bernsteinsäure ausgeführt, deren Ergebnisse nachstehend wiedergegeben sind.

Tabelle 2:

Adsorptionsversuche.

Adsorbens	Adsorptiv	absorbierte Menge in%
1) 2 gr Wollstoff	je 10 ccm 5/116 mol.	13,37
2) Pallad. Wollstoff: 2 gr + 0,16 gr Pd.	Bernsteinsäure in 120 ccm Wasser	9,30

Tabelle 3:

Hydrierung von Maleinsäure unter Zusatz bestimmter Mengen einer äquimolekularen Bernsteinsäurelösung.

Säuremenge in ccm. Katalytische Aktivität.

Maleinsäure	Bernsteinsäure	Vor dem Zusatz I	Vor dem Zusatz II	Nach dem Zusatz I	Nach dem Zusatz II
8	2	1,62	1,52	1,50	1,52
7	3	1,70	1,70	1,50	1,65
10	30	1,84	—	1,84	—

Aus dieser Tabelle folgt, daß die während der Hydrierung gebildete Bernsteinsäure in keiner Weise den Hydrierungsgang beeinflußt, was auch durch das unbedeutende Adsorptionsvermögen des Katalysators ihr gegenüber bekräftigt wird. Man muß sich vorstellen, daß, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, die besser adsorbierte Fumar- und Maleinsäure die gebildete Bernsteinsäure von der Oberfläche verdrängen. Mithin kann der Abtransport der Bernsteinsäure die Reaktionsgeschwindigkeit in keiner Weise beeinflussen.

Ueber die Bedeutung der Trägersubstanz für die katalytische Aktivität wird an anderer Stelle ausführlich berichtet. Hier sei vor allem die Bedeutung des Adsorptionsvermögens des Trägers hervorgehoben. Die Reaktionsteilnehmer werden entsprechend dem Adsorptionskoeffizienten des Trägers an seiner Oberfläche zurückgehalten und dadurch der flüssigen bezw. gasförmigen Phase entzogen. Dabei mag die Frage offen bleiben, ob dadurch eine Diffusionsherabsetzung verursacht wird, denn die Konzentrationsverminderung in der einen

Phase führt zur Erhöhung der Konzentration in der festen Phase, in der sich auch der katalytische Vorgang abspielt. Solange die Konzentration groß ist, macht sich das Adsorptionsvermögen des Trägers kaum bemerkbar; erst bei niederen Konzentrationen kann die störende Adsorptionsaktivität seitens des Trägers deutlicher werden[26].

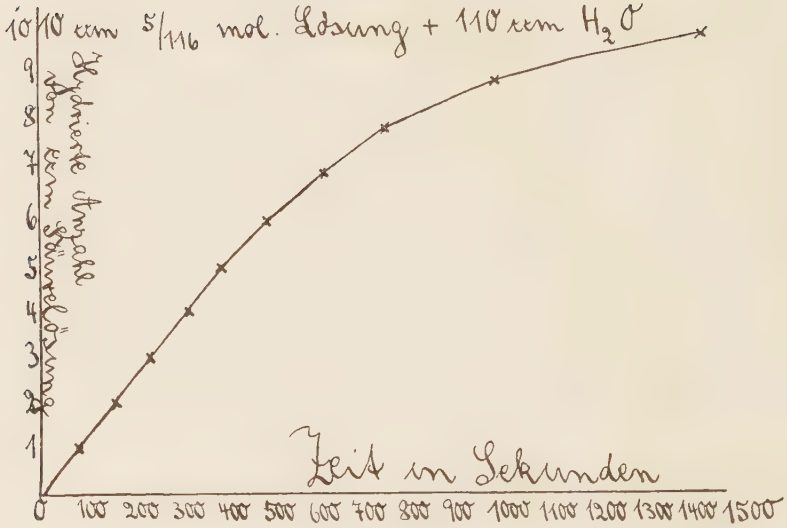
Das zu messende Adsorptionsvermögen gegenüber der zu hydrierenden Substanz scheint nur oder hauptsächlich eine Funktion des Trägers zu sein, denn, wie die Versuche zeigen, ist das Adsorptionsvermögen des reinen Wollstoffes größer als das des palladinierten. Sowohl Fumar- wie Maleinsäure werden, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, vom palladinierten Wollstoffe im Sinne einer Verteilung aufgenommen. Dafür spricht die Linearität der Adsorptionskurve.

Der palladinierte Wollstoff, der als Katalysator bei diesen Versuchen diente, ist im Vergleich mit anderen Metallträger-Katalysatoren von sehr schwacher Wirksamkeit. Man hat aber beobachtet, daß bei Hydrierungen sowohl mit palladiniertem Wollstoff, wie mit anderen Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang ziemlich konstant bleibt, um dann zu einem bestimmten Zeitpunkte scharf abzubiegen. Diese Konstanz tritt bei palladiniertem Kohlepulver noch deutlicher hervor als beim palladinierten Wollstoff. Dieser Knick wird, wie die beiden Kurven der Hydrierung von je 10 ccm Malein- und Fumarsäure-Lösung zeigen, besonders deutlich, nachdem $^2/_3$ der zur Hydierung der ungesättigten Verbindung benötigten Wasserstoffmenge angelagert wurden. Daher wurde auch diese Zeit t in Sekunden für die ersten $^2/_3$ der Hydrierung gewählt, um ein Maß für die katalytische Aktivität zu erhalten, die durch den Wert 1000/t ausgedrückt wird.

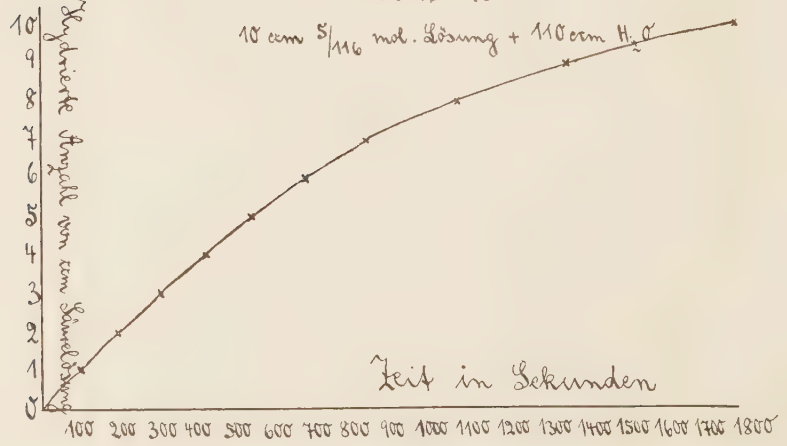
Um den Hydrierungsverlauf deuten zu können, muß man berücksichtigen, daß, wie oben bereits bewiesen wurde, hier nur zwei Faktoren die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können, nämlich die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer an den Katalysator und ihre Umsetzungsgeschwindigkeit an demselben. Betrachtet man die Hydrierungskurve der beiden Säuren und die zur Hydrierung von $^1/_{10}$ der angewandten Säuremenge jeweils benötigten Zeiten, so kann die Linearität des Verlaufs am Anfange nur so gedeutet werden, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit am Katalysator diesen

26) Sabalitschka und Moses B. 60, 786 (1927).

Hydrierungskurve
von
Maleinsäure



Hydrierungskurve
von
Fumarsäure



Teil des Vorganges beherrscht, denn die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt trotz der Konzentrationsabnahme der Reaktionsteilnehmer konstant.

Dieser Teil, in dem die Hydrierungsgeschwindigkeit von der Konzentration unabhängig ist, entspricht in seinem Verlaufe der Gleichung 0-ter Ordnung.

Ist die Konzentration bereits stark gesunken — dem entspricht der andere Teil der Hydrierungskurve, — so beeinflußt die verminderte Diffusionsgeschwindigkeit als der langsamere Vorgang diesen Teil der Reaktion. Die Richtungsänderung der Hydrierungskurve ist nur ein Ausdruck für den Wechsel der Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit beherrschen.

Die Tabelle 4 gibt die aus der Hydrierung von je 10 ccm Fumar- und Maleinsäurelösung berechneten Konstanten des monomolekularen Reaktionsverlaufs an.

Tabelle 4.

$^5/_{116}$ mol. Lösung

Fumarsäure auf 120 ccm Maleinsäure

Reaktionsgemisch.

t in Sek.	noch vorhandene Säuremengen in ccm a—x	k. 10^3	t in Sek.	noch vorhandene Säuremengen in ccm a—x	k. 10^3
96	9	0,109	80	9	0,131
196	8	0,113	160	8	0,139
303	7	0,117	240	7	0,148
420	6	0,121	320	6	0,159
540	5	0,128	405	5	0,170
674	4	0,135	512	4	0,178
830	3	0,144	632	3	0,190
1053	2	0,152	768	2	0,209
1323	1	0,173	999	1	0,230

Wie diese Tabelle erkennen läßt, besteht bei der Hydrierung beider Säuren keine Konstanz des nach der monomolekularen Reaktionsgleichung berechneten Koeffizienten. Es steigen vielmehr in beiden Fällen die Konstanten während der

Hydrierung dauernd an. Die Hydrierungskurve ist keine einheitliche und folgt nur im ersten Teil der Reaktionsgleichung nullter Ordnung.

Zusammenfassung.

1. Die Fumar- und Maleinsäure werden vom palladinierten Wollstoff im Sinne einer Verteilung aufgenommen;
2. Dieses Adsorptionsvermögen kommt hauptsächlich der Trägersubstanz zu;
3. Die bei der Hydrierung von Fumar- und Maleinsäure gebildete Bernsteinsäure beeinflußt in keiner Weise die katalytische Hydrierung;
4. Der Verlauf der Hydrierung der beiden Säuren mit palladiniertem Wollstoff entspricht unter den gegebenen Bedingungen während der ersten Hälfte der Hydrierung der Gleichung nullter Ordnung. Weiterhin ist irgend eine Ordnung nicht mehr erkennbar.

II.

Die Aktivität der Katalysatoren läßt sich in verschiedener Weise beeinflussen und kann sowohl gesteigert wie geschwächt werden. Zur Steigerung der katalytischen Aktivität sind viele Möglichkeiten vorhanden, und ein sehr gutes Mittel zur Herstellung wirksamer Katalysatoren ist die Verwendung besonderer Trägersubstanzen. Als solche kommen in Betracht verschiedene Kohlearten, $BaSO_4$, Kieselgur und überhaupt solche Substanzen von hohem Dispersitätsgrade. Metallträger-Katalysatoren sind daher durch eine größere Oberflächenentwicklung ausgezeichnet und erfüllen damit eine der Hauptbedingungen für die katalytische Wirksamkeit.

Damit erschöpft sich aber nicht die Bedeutung der Trägersubstanzen. Sie besitzen ein großes Adsorptionsvermögen sowohl für Gase wie für Flüssigkeiten. Es ist daher mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sie auch in anderer Weise den katalytischen Vorgang beeinflussen können, etwa durch Adsorption und Zurückhaltung der Reaktionsteilnehmer.

Sabalitschka und Zimmermann[1] haben verschiedene Substanzen in Bezug auf ihre Bedeutung als Katalysatorenträger

1) B. 63, 375 (1930).

untersucht und heben besonders folgende Eigenschaften einer guten Trägersubstanz hervor: Gutes Adsorptionsvermögen für die zu reduzierende Palladium-Verbindung, kleine Korngröße und gutes Suspensionsvermögen. Auch die Menge der Trägersubstanz ist von Bedeutung. Eine Vergrößerung der Trägermenge für dieselbe Palladiummenge führt nach Ueberschreitung des Optimums zur Schwächung der katalytischen Aktivität. Besonders hervorzuheben ist die von oben Genannten festgestellte Tatsache, daß verschiedene Trägersubstanzen, insbesondere Kohlepulver durch Berührung mit Palladium ein größeres Adsorptionsvermögen für Wasserstoff erlangen.

Es ist daraus zu ersehen, daß die Funktion der Träger nicht so einfach ist, wie es zuerst erscheinen mag, und es ist daher von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise die Trägersubstanzen als Fremdstoffe den katalytischen Vorgang beeinflussen können. In diesem speziellen Falle war die Aufgabe festzustellen, wie die katalytische Aktivität des palladinierten Wollstoffes beeinflußt wird, wenn zu diesem gleiche Mengen verschiedener Trägersubstanzen hinzugefügt werden.

Es lag nach den bisherigen Erfahrungen die Annahme nahe, daß unter diesen Bedingungen die Trägersubstanzen nur hemmend wirken können oder im besten Falle wirkungslos sein werden. Und gerade die hemmende Wirkung sollte untersucht werden.

Die Trägersubstanzen können in doppelter Weise hemmend wirken:

1. indem sie die aktive Oberfläche überdecken und den Reaktionsteilnehmern das Herandiffundieren an diese erschweren und
2. durch Herabsetzung der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer zu den aktiven Zentren am Katalysator, indem diese adsorbiert und an der Oberfläche der Trägersubstanz zurückgehalten werden.

Die Wirkung jedes einzelnen der beiden Faktoren kann aus der resultierenden Hemmung nicht ermittelt werden, wenn man nach vorheriger Bestimmung der Aktivität des Katalysators die Trägersubstanz zugegeben hätte. Es wurden daher vor dem entscheidenden Versuche, bei dem die Trägersubstanz unmittelbar auf den Katalysator einwirkte, mehrere Vorversuche mit demselben Katalysator ausgeführt, der in eine für

die Reaktionsteilnehmer durchlässige, aber für die Trägersubstanzen undurchlässige Hülle eingehüllt war.

Von Trägersubstanzen wurden verwendet Blut- und Rohrzuckerkohle und $BaSO_4$ und zwar in gleichen Mengen, um die von ihnen hervorgerufene Hemmung vergleichen zu können. Als Katalysator benutzte ich palladinierten Wollstoff. Bei diesen Versuchen wird von dem Einfluß des Wollstoffes, wovon an anderer Stelle berichtet wird, abgesehen, da er als konstanter Faktor bei allen diesen Versuchen vorkommt.

Die nachstehenden Tabellen geben die Ergebnisse dieser Versuche wieder.

Tabelle 5.

Adsorptionsvermögen der Trägersubstanzen gegenüber Malein- und Fumarsäure.

Trägersubstanzen	Maleinsäure	Fumarsäure
Blutkohle	50%	74%
Rohrzuckerkohle	28,7%	—
$BaSO_4$	6,2%	—

Bemerkung: Die Versuche beziehen sich auf 0,3 gr der Trägersubstanzen, $^5/_{116}$ mol. Lösungen der Säuren in 120 ccm des Reaktionsgemisches und auf palladinierten Wollstoff (2 gr Wollstoff + 0,16 gr Palladium) als Katalysator. Die Adsorptionsversuche mit Rohrzuckerkohle und $BaSO_4$ und Fumarsäure wurden nicht ausgeführt.

Zu der Tabelle 6 muß man bemerken, daß für jede Versuchsreihe ein anderer wie oben hergestellter Katalysator verwendet wurde. Die Säuremengen in Tabelle 6 beziehen sich ebenfalls auf $^5/_{116}$ mol. Lösungen.

Tabelle 6.

Säuremengen in ccm	Versuchsbedingungen	Aktivität
a) Versuche mit Fumarsäure und Blutkohle.		
10	ohne Zusatz	0,75
2,6	ohne Zusatz	1,4
2,6	Katal. in einer Fischblase ohne Zusatz	0,41
10	Katal. in einer Fischblase mit 0,3 gr Blutkohle	0,05
10	Katal. mit 0,3 gr Blutkohle	0,05

b) Versuche mit Maleinsäure und Blutkohle.

10	ohne Zusatz	0,65
5	ohne Zusatz	0,78
10	Katal. in Leinenhülle	0,21
5	Katal. in Leinenhülle	0,47
10	Katal. in Leinenhülle mit 0,3 gr Blutkohle	0,16
10	Katal. mit 0,3 gr Blutkohle	0,42

c) Versuche mit Rohrzuckerkohle.

10	ohne Zusatz	1,12
7,1	ohne Zusatz	1,4
10	Katal. mit 0,3 gr Rohrzuckerkohle	0,92

d) Versuche mit $BaSO_4$.

10	ohne Zusatz	0,88
10	Katal. mit 0,3 gr $BaSO_4$	0,79

Zu diesen Versuchen sei folgendes bemerkt: Hydriert man 10 ccm der ungesättigten Säure mit eingehülltem Katalysator bei Gegenwart von Blutkohle, so entspricht der Hydrierungsgang am Anfang demjenigen des nicht adsorbierten Anteils, eine Erscheinung, die man sowohl bei Malein- wie bei Fumarsäure feststellen kann. In diesem Falle wird die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang durch die jeweilige Konzentration des nicht adsorbierten Anteils bestimmt. Mit fortschreitender Hydrierung wird auch der adsorbierte Anteil dem Katalysator zugeführt. Es ist daher klar, daß der verzögernde Einfluß des Trägers umso größer ist, je größer sein Adsorptionsvermögen gegenüber der zu hydrierenden Substanz ist. Er ist daher am größten im Falle Fumarsäure-Blutkohle und am kleinsten bei $BaSO_4$, dessen Adsorptionsvermögen unbedeutend ist. Bei der direkten Einwirkung der Trägersubstanz auf den Katalysator findet außerdem noch eine Bedeckung der aktiven Zentren durch die Trägersubstanz statt: Beide hemmenden Faktoren überlagern sich hier.

Die Wirkung der Trägersubstanzen kann aber nicht als Giftwirkung angesehen werden, obwohl sie denselben Endeffekt aufweist. Bei dem Zustande der Trägersubstanzen ist eine chemische Einwirkung derselben auf den Katalysator nicht anzunehmen: Eine rein mechanische Einlagerung in dem

faserigen palladinierten Wollstoff genügt vollständig zur Beantwortung der Frage, in welcher Weise die aktiven Zentren in ihrer Wirkung durch die Trägersubstanzen behindert werden.

Natürlich, je feiner verteilt die Trägersubstanzen sind, um so leichter bedecken sie die Oberfläche und umso bedeutender ist die durch sie hervorgerufene Herabsetzung der katalytischen Aktivität. Daher ist die Blutkohle wirksamer als Zuckerkohle. Die Wirkungslosigkeit des $BaSO_4$ kann dadurch erklärt werden, daß nur Partikelchen von bestimmter Korngröße imstande sind, die aktiven Zentren zu blockieren.

Zusammenfassung.

1. Die hemmende Wirkung der Trägersubstanzen auf die Katalyse wird einerseits durch ihre Adsorptionswirkung gegenüber der zu hydrierenden Substanz bedingt. Das Adsorptionsvermögen nimmt in der Reihe Blutkohle, Rohrzuckerkohle, $BaSO_4$ ab; ebenso in dieser Reihenfolge auch die hemmende Wirkung.
2. Die hemmende Wirkung der Trägersubstanzen äußert sich auch direkt gegenüber dem Katalysator, indem sie die aktiven Zentren blockieren.
3. Prinzipiell bestehen dieselben Einflüsse solcher Trägersubstanzen auf die Aktivität des Katalysatormetalls, wenn die Träger selbst dem Komplex „Katalysatormetall-Träger" angehören; doch überwiegt in solchen Fällen unter besonderen Bedingungen der dann mögliche fördernde Einfluß der Trägersubstanz auf die Aktivität.

III.

Zugleich mit der Entdeckung der katalytischen Eigenschaften der fein verteilten Metalle wurden schon die Feststellungen gemacht, daß viele Stoffe befähigt sind, die katalytische Aktivität zu schwächen bezw. ganz zu lähmen. Diese Erscheinung der Hemmung bezw. der Aufhebung der katalytischen Wirkung wird auf Grund biologischer Analogie als Vergiftung bezeichnet, und diese Bezeichnung ist umsomehr

berechtigt, als auch die im lebendigen Organismus vorkommenden Fermente, die als ausgesprochene Katalysatoren tätig sind, durch verschiedenartige Fremdstoffe in ihrer Wirksamkeit behindert werden. Man könnte unzählige Beispiele anführen für die Vergiftung der Katalysatoren sowohl im homogenen wie im heterogenen System, und es entspricht im allgemeinen dem Tatbestande, wenn man behauptet, daß es keine katalytisch beeinflußbare Reaktion gibt, deren Ablauf durch Giftwirkung nicht gehemmt oder in irgend einer anderen Weise bestimmt wird.

Es wäre aber übertrieben, wollte man jede Schwächung der Katalysatoren als eine Giftwirkung ansehen. Bei katalytischen Prozessen werden oft die aktiven Oberflächen durch Zwischenprodukte der Reaktionen überdeckt und dadurch wird eine Schwächung des Katalysators herbeigeführt. Die resultierende Schwächung in diesen Fällen ist vielleicht keine typische Giftwirkung — das heißt mit einer chemischen Bindung des Giftes an den aktiven Zentren verbunden. Dabei ist nicht zu übersehen, daß die Uebergänge von einer chemischen Bindung zu einer durch Nebenvalenzen bedingten Adsorption und von Letzterer zu einer einfachen mechanischen Aufeinanderlagerung unklar sind.

In Bezug auf ihre Wirksamkeit werden die Katalysatorengifte in permanente und vorübergehende eingeteilt. Die Einwirkung der Ersteren hat eine dauernde Vergiftung des Katalysators zur Folge, während die Anderen nur vorübergehend seine Wirksamkeit beeinträchtigen. So erwiesen sich in diesen Versuchen $HgCl_2$ und KSCN als permanente Gifte für den palladinierten Wollstoff und die Regenerierungsversuche vermochten nicht die ursprüngliche Aktivität wieder herzustellen. Es ist daher verständlich, daß permanent vergiftete Katalysatoren nur durch neue Aufbereitung regeneriert werden können, während für die Anderen eine mildere Behandlungsweise zur Wiederherstellung der Aktivität genügt.

Als Katalysatorengifte sind viele Stoffe bekannt, darunter solche, die auch sonst als Gifte wirken, wie $HgCl_2$, HCN, H_2S und andere mehr. Auch finden sich unter ihnen solche Stoffe, die gelegentlich als Katalysatoren wirken können, z. B. der Wasserdampf, der katalytisch bei verschiedenen Synthesen und als Gift mit vorübergehender Wirkung bei der NH_3-Synthese über Eisen wirkt.

Auch die Wirkung der Gifte ist keineswegs allgemein. Im Gegenteil, ihre Wirkung ist wie die der Katalysatoren durchaus spezifisch. So verhält sich Arsenik bei der H_2O_2-Zersetzung durch Platin indifferent, dagegen bei Hydrierungen als Gift; ebenso aktiviert Wismut die NH_3-Oxydation mit Eisen als Katalysator und vergiftet die Hydrierung mit Platin[2]. Die spezifische Wirkung des Giftes äußert sich bisweilen darin, daß der Katalysator nur für eine bestimmte Reaktion vergiftet wird. Rosenmund und Zetzsche[3] sehen darin eine Möglichkeit, den Reaktionsverlauf durch teilweise Vergiftung zu spezialisieren und in eine bestimmte Richtung zu lenken. So konnten sie die katalytische Reduktion von Säurechloriden mit Palladium durch Zugabe von Chinolin-S so spezialisieren, daß nur der Aldehyd gebildet wird.

Auch die Giftmenge ist von großer Bedeutung. Nach Vavon und Husson[4] verliert ein und derselbe Platin-Katalysator bei progressiver Vergiftung mit CS_2 je nach der zugegebenen Menge sein Hydrierungsvermögen gegenüber einer bestimmten Verbindung. Zweifellos steht die spezifische Giftwirkung in engster Beziehung zu der selektiven Wirkung des Katalysators und ist gerade ein trefflicher Beweis für diese. Durch Vergiftung werden beide Eigenschaften der Oberfläche des Katalysators — das Adsorptionsvermögen und die katalytische Wirksamkeit — betroffen, aber bei weitem nicht in gleichem Maße. Nach Taylor[5] ist die katalytische Aktivität empfindlicher gegen Gifte als die Adsorption.

Maxted[6] folgert daraus, daß die Aktivität eine oberflächliche Erscheinung ist, während die Adsorption auch in die Tiefe geht. Auch bei Warburgs Atmungsmodell wirkt die Blausäure, welche die katalytische Oxydation der Aminosäuren an Blutkohle aufhebt, nur auf die aktiven Zentren des Eisens.

Die Meinungen über das Wesen der Giftwirkung gehen ebenso auseinander wie die über das Wesen der Katalyse. Beide Erscheinungen werden einander gegenübergestellt: Die Giftwirkung ist demnach eine negative Katalyse[7]. Auch Tay-

2) Chem. Age. 7, 816—18. C. (1923.) III, 813.
3) B. 51, 585 (1918) ff.
4) C. (1922). III. 1280.
5) J. Phys. Chem. 2529 (1926); J. Frankl Inst. 194. (1922).
6) Soc. 119, 1280—86.
7) Dhar und Mitra. Chem. News, 123, 313—15. C. (1922), I, 1220.

lor[8] teilt diese Anschauung und sieht die Ursache der Giftwirkung darin, daß zwischen dem Gifte und einer der reagierenden Komponenten eine Molekularverbindung zustande kommt. So erklärt er die Unterbindung der Autooxydation des Benzaldehyds an der Luft durch Spuren von Hidrochinon. Diese Theorie der negativen Katalyse kann schon deshalb nicht als allgemein gültig angesehen werden, als Taylor selbst für jeden Fall eine besondere Erklärung bringt. Allerdings liegt der Gedanke, daß durch die Giftwirkung das aktive Metall in eine passive chemische Verbindung übergeführt wird, sehr nahe. So versucht N. Isgarischew[9]) die Vergiftung der H- und O-Elektroden in H_2SO_4 und KOH durch KCN, As_2O_3, H_2S durch Bildung von Verbindungen zwischen Platin und den Giften zu erklären. Jedoch Bredig und Ikeda[10] betonen, daß zur Bildung einer chemischen Verbindung bei Vergiftungsversuchen die entsprechenden Bedingungen fehlen. So ist die Inaktivierung des Platins durch HCN bei der H_2O_2-Zersetzung durch Bildung von Platincyanür unmöglich zu erklären, da selbst konzentrierte HCN-Lösungen Platin schwer angreifen. Zur Erklärung der Giftwirkung hebt Bancroft[11] die Bedeutung der Adsorption hervor und sieht in der vorzugsweisen Adsorption des Giftes die Ursache der Hemmung der Kontaktkatalyse. Tatsächlich ist der primäre Vorgang bei der Einwirkung des Giftes auf einen Katalysator eine Adsorption des Giftes. In den hier ausgeführten Versuchen war die Giftmenge im Verhältnis zu der Palladiummenge sehr klein. (160 mg Pd. gegenüber 5 bis 25 mg Gift.) Trotzdem konnte man nach jedem Vergiftungsversuche einen Teil des Giftes im Filtrate nachweisen. Bei der stattgefundenen teilweisen Vergiftung des Katalysators konnte dieser Teil des Giftes nur von dem nicht adsorbierten Anteile herrühren.

Man sollte erwarten, daß der adsorbierte Teil des Giftes, wie jede Adsorptionsschicht, von der Oberfläche entfernt werden kann und dadurch auch der Katalysator wiederherstellbar sei. Dies ist wirklich der Fall bei den nicht permanenten Giften, deren Wirkung nur dadurch zustandekommt, daß sie vorzugsweise von der Oberfläche im Sinne der Traubeschen Regel adsorbiert werden und so die Reaktionsteilnehmer verdrängen.

8) J. Phys. Chem. 27, 322—341. C. (1923), III, 344.
9) Z. Elektr. Chem. 30. 83, (1924).
10) Z. Phys. Chem. 37, 15, (1901).
11) J. Phys. Chem. 21 (1917), 22 (1918).

Die Verhältnisse bei diesen Versuchen sind, wie es scheint, ganz andere, denn wenn man den vergifteten Katalysator mit 3 und mehr Liter Wasser gründlich behandelt, so gelingt es trotzdem nicht, seine ursprüngliche Aktivität wiederherzustellen. Nach einer solchen Behandlungsweise erhöhte sich die katalytische Aktivität um 5—10%, — um einen Betrag, der praktisch zu vernachlässigen ist. Auch diese unbedeutende Erhöhung des Katalysators ist wahrscheinlich auf die Beseitigung des nicht adsorbierten Anteiles des Giftes zurückzuführen: dafür spricht die Konstanz der Erhöhung bei allen Regenerierungsversuchen.

Auf Grund dieser Tatsachen ist die Annahme durchaus berechtigt, daß der primäre Vorgang der Adsorption zur Bildung einer chemischen Verbindung führt. Der Einwand, daß solche Verbindungen unter gewöhnlichen Umständen nicht, bezw. schwer herstellbar sind, ist nicht stichhaltig, wenn man bedenkt, daß Letztere unter den besonderen Bedingungen der aktiven Oberfläche entstehen. Diese kann, wie schon betont wurde, die adsorbierten Giftmoleküle durch Valenzkräfte festhalten, und der so entstehende Komplex oder Verbindung unterscheidet sich von der entsprechenden chemischen Verbindung dadurch, daß die Atome des Katalysators noch untereinander verbunden sind. Nach Langmuir[12] unterscheidet sich Wolframoxyd von Wolfram mit an seiner Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff nur dadurch, daß im Letzteren die Wolframatome das Metallgitter bilden. Ueberhaupt, betrachtet man die Adsorption als Vorstufe chemischer Verbindung, so trifft es für die Giftwirkung besonders zu.

Bei diesen Versuchen wurde der palladinierte Wollstoff partiell vergiftet, und es konnte festgestellt werden, daß, abgesehen von der Schwächung der Aktivität, keine merkliche Aenderung im gesamten Verhalten eingetreten war. Man kann daher sagen, daß sich ein partiell vergifteter Katalysator von einem unvergifteten in Bezug auf das Hydrierungsvermögen gegenüber Maleinsäure nur in seinem Wirksamkeitsgrade unterscheidet.

Von den verwendeten Giften ist zweifellos KCN das Stärkste. Als recht starke Gifte haben sich auch $HgCl_2$, KJ und KSCN erwiesen. Dagegen ist die Giftwirkung des Bleiacetats nicht so groß, wie man nach den Vergiftungsversuchen

12) J. amer. Soc. 38, 2221 (1916).

von Maxted erwarten konnte. Als unwirksam haben sich die anderen bei den Versuchen verwendeten Substanzen, wie $CO(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $FeSO_4$ $Al_2(SO_4)_3$ erwiesen; wahrscheinlich ist die Giftwirkung keine allgemeine Eigenschaft der Stoffe und von bestimmten Bedingungen abhängig. Im allgemeinen können als Gifte nur solche Stoffe wirken, die Nebenvalenzen betätigen können[13], z. B. Verbindungen mit Doppelbindungen (CO, SCN und CN) oder verschiedener Wertigkeitsstufe (As_2O_3). Daher ist auch die Giftwirkung des Jods verständlich, dessen Nebenvalenzen bei der Bildung von Polyjodiden sich deutlich betätigen. Die Giftwirkung des $HgCl_2$ läßt sich vielleicht auf die Amalgamierung der aktiven Zentren durch das bei der Reduktion des $HgCl_2$ durch den katalytisch aktivierten Wasserstoff entstandene Hg erklären. Auch Paal und Hartmann[14] haben die vergiftende Wirkung des metallischen Quecksilbers auf Palladiumhydrosol festgestellt.

In der nachstehenden Tabelle wird der Wirkungsgrad der bei den Vergiftungsversuchen verwendeten Stoffe angegeben.

Tabelle 7.

Gift	Giftmenge in mg:	Katal. Aktivität vor Vergiftung	Katal. Aktivität nach Vergiftung	Herabs. der kat. Aktiv. in %
$HgCl_2$	25	3,05	1,66	46
„	„	1,14	0,72	37
$Pb(COOCH_3)_2$	„	1,53	1,30	15
KCN	„	1,20	0	100
KJ	16	1,25	0,83	33
$Co(NO_3)_2$	7,5	1,55	1,50	—
$NiSO_4$	„	1,22	1,13	—
$FeSO_4$	„	1,25	1,20	—
$Al_2(SO_4)_3$	„	1,31	1,40	—

13) Rosenmund B. 54, 428 (1921).
14) B. 51, 711 (1918).

Tabelle 8.

Vergiftungsversuche mit KSCN.

Katalysator:

Palladinierter Wollstoff — 2 gr Wollstoff + 0,16 gr Pd.

Art des Versuches	Giftmenge in mg.	Ablesung	t für $^2/_3$	Aktivität I	Aktivität II	Herabsetzung der Aktivität I	Herabsetzung der Aktivität II	I	II
1. Ohne Zusatz	—	1	410	2,4	2,5	—	—	—	—
1a. Ohne Zusatz	—	1	376	2,6	—	—	—	—	—
2. Vergiftung	5	1½	630	1,6	—	0,9	—	36%	36%
2a. Regenerier.	—	1½	578	—	1,7	—	0,8	—	—
3. Vergiftung	5	2	696	1,4	—	0,2	—	8%	—
3a. Regenerier.	—	2	675	—	1,5	—	—	—	12,5%
4. Vergiftung	5	2½	900	1,1	—	0,3	—	12%	—
4a. Regenerier.	—	2½	770	—	1,3	—	0,2	—	21%
5. Vergiftung	5	2½	1100	0,9	—	0,2	—	8%	—
5a. Regenerier.	—	3	1020	—	1,0	—	0,3	—	18%
6. Vergiftung	5	3½	1386	0,7	—	0,2	—	8%	22%
7. Vergiftung	5	4	3240	0,3	—	0,4	—	16%	57%

Bemerkungen: Die Aktivität und ihre Herabsetzung sind in I auf die Vergiftungs- und in II auf die Regenerierungsversuche bezogen. In den letzten Reihen ist die Herabsetzung in % berechnet; unter I: in Bezug auf die ursprüngliche Aktivität; unter II: bezogen auf die Aktivität des vorhergehenden Vergiftungsversuches.

Ueber die Beziehungen zwischen Giftmenge und Wirkung kann man sagen, daß mit steigender Giftmenge auch ihre Wirkung wächst und zwar im Sinne der Proportionalität. Maxted konnte beweisen, daß bei Inaktivierung des Platins mit Bleiacetat die Geschwindigkeit der Hydrierung der Oelsäure proportional der zugesetzten Bleimenge abnimmt. Auch bei anderen Vergiftungsversuchen konnte er feststellen[15], daß die Abnahme der Aktivität wie des Okklusionsvermögens linear verläuft. Zur Feststellung der quantitativen Beziehungen zwischen Giftmenge und ihrer Wirkung auf palladinierten Wollstoff wurde der Letztere wiederholt mit gleichen Giftmengen vergiftet. Da ein partiell vergifteter Katalysator ganz andere Eigenschaften haben kann sowohl in Bezug auf seine Oberfläche als auch bezüglich seiner Aktivität, so können diese Versuche so charakterisiert werden, daß gleiche Giftmengen auf Oberflächen verschiedener Aktivität einwirkten. Die Tatsache, daß die Giftwirkung von der Aktivität des unvergifteten Katalysators abhängt, hat sich auch bei diesen Versuchen bestätigt, aber nur bei dem ersten Vergiftungsversuch mit dem

15) Soc. 117, 1501, 1506, C. 1921, III, 13.

noch nicht vergifteten Katalysator. Merkwürdigerweise blieb die Abnahme der Aktivität bei den folgenden Versuchen ziemlich konstant. Wenn man die Abnahme der Aktivität auf die des vorhergehenden Vergiftungsversuches bezieht, so ergibt sich eine progressive Schwächung bei fortgesetzter Giftzugabe und eine stärkere Empfindlichkeit gegen die Giftwirkung bei den schwachen Katalysatoren. Die absolute Abnahme der Aktivität oder die relative in Bezug auf die ursprüngliche Aktivität des unvergifteten Katalysators bleibt ziemlich konstant, und diese Konstanz erstreckt sich soweit, bis die Aktivität auf 16% ihres ursprünglichen Wertes gesunken ist. Daraus folgt, daß die Abnahme der Aktivität ziemlich linear verläuft.

Zusammenfassung.

1. Bei diesen Versuchen betätigten gegen palladinierten Wollstoff als Katalysator bei Hydrierung von Maleinsäure eine Giftwirkung: $HgCl_2$, KCN, KJ, $Pb(COOCH_3)_2$; ungiftig waren: $Co(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $FeSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$;
2. Die Giftwirkung der oben genannten Verbindungen war permanent;
3. Die Abnahme der Aktivität bei der stufenweisen Vergiftung mit KSCN verläuft linear;
4. Der primäre Vorgang der Giftwirkung ist eine Adsorption des Giftes.

Im folgenden sei alles kurz zusammengefaßt: Nachdem somit in dem palladinierten Wollstoff ein Katalysator gefunden war, dessen katalytische Aktivität bei öfterer Hydrierung von Fumar- und Maleinsäure unverändert bleibt, und der sich bequem von einem Reaktionsgemisch in das nächste übertragen läßt, konnte festgestellt werden, daß die durch diesen Katalysator bewirkte katalytische Hydrierung zuerst so verläuft, daß in gleichen Zeiten gleiche Mengen der ungesättigten Säure hydriert werden, während in der zweiten Hälfte der Hydrierung irgend eine Ordnung im Reaktionsverlaufe nicht mehr erkennbar ist. Die von der Konzentration der Säuren in der Lösung unabhängige konstante Geschwindigkeit der Hy-

drierung in der ersten Hälfte dürfte durch die Umsetzungsgeschwindigkeit an den aktiven Zentren selbst bedingt sein; die später beobachtete Herabsetzung der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs dürfte auf eine Verlangsamung des Herandiffundierens der Säuren an die aktiven Zentren zurückzuführen sein. Somit sagt der später gefundene Verlauf der Hydrierung über den eigentlichen Verlauf der Katalyse an den aktiven Zentren selbst nichts aus. Dies ist z. B. auch bei der bereits öfter gemachten Beobachtung eines scheinbar monomolekularen Reaktionsverlaufs einer heterogenen Katalyse wohl zu berücksichtigen.

Während die häufig als Träger für Katalysatormetalle benutzten Adsorbentien deren Aktivität erhöhen können, verläuft bei der Einwirkung solcher Adsorbentien auf ein bereits auf einen Träger niedergeschlagenes Katalysatormetall während der Katalyse die Katalyse stets langsamer als bei Anwesenheit der Adsorbentien. Dies ist sowohl durch eine Adsorption und Zurückhalten der zu hydrierenden Säuren seitens dieser Stoffe wie auch durch deren Anlagerung an die aktiven Zentren und die damit einhergehende Ueberdeckung und Absättigung der Zentren verursacht. Nicht nur bei der Einwirkung der Adsorbentien als „Fremdstoffe" auf einen Metallträgerkomplex besteht dieser schädliche Einfluß auf die katalytische Aktivität des Metalles, sondern auch wenn das Adsorbens selbst als Träger für das Metall dient. Dies steht in Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Sabalitschka und Zimmermann, die auch nachwiesen, daß unter besonderen optimalen Mengenverhältnissen Katalysatormetall Träger der dem Träger zukommende günstige Einfluß auf die katalytische Aktivität des Metalls seinen nachteiligen überwiegt. Es sei auch erinnert an die von Zelinsky als Ursache der Abnahme der katalytischen Aktivität während der Katalyse angenommene Ueberlagerung der aktiven Zentren des Katalysatormetalls durch Kohlenstoff; auch hier war diese bei den Hydrierungsversuchen mit Zimtsaurem Natrium zu beobachten.

In ähnlicher Weise wie die Adsorbentien, deren Adsorptionswirkung ja auf Betätigung von Nebenvalenzen zurückgeführt wird, können auch andere durch Nebenvalenzen ausgezeichnete Stoffe — so solche mit Doppelbindungen im Molekül — die katalytische Aktivität herabsetzen oder „vergiften". Dabei ist wohl zu berücksichtigen, daß der Grad der gegen-

seitigen Absättigung zwischen den aktiven Zentren des Katalysatormetalls und den Nebenvalenzen der ihre Aktivität herabsetzenden Stoffe von sehr verschiedener Intensität sein kann — angefangen von der einfachen losen Anlagerung bis zur echten chemischen Bindung.

Experimenteller Teil.

Die Apparatur.

Diese besteht aus folgenden 3 Teilen:

1. Aus einem Hydrierungsgefäß zur Ausführung von Hydrierungen in Verbindung mit Messung der katalytischen Aktivität;
2. Aus einem zum Hydrierunsgefäß passenden Aufsatzgefäß, in welchem die verschiedenen Trägersubstanzen vorher mit Wasserstoff gesättigt werden;
3. Aus einer Gasbürette, die mit dem Hydrierungsgefäß verbunden war, zur Messung des durch die Hydrierung verbrauchten Wasserstoffvolumens, wie auch zur Beobachtung des zeitlichen Verlaufes der Hydrierungen.

Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur ist in der Dissertationsarbeit von Dr. K. Zimmermann, 1930, S. 27—29, zu finden.

Versuchsmethodik.

Die Hydrierungen wurden wie folgt ausgeführt: Zu dem in der Ente befindlichen Katalysator wurde 100 ccm Wasser hinzugefügt, das Gefäß mehrmals evakuiert, jedesmal mit Wasserstoff nachgefüllt und schließlich auch die Bürette bis auf einen zwischen 15 und 20 liegenden Teilstrich mit Wasserstoff gefüllt. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurden die Hydrierungen bei einem Ueberdruck von etwa $^1/_{10}$ Atmosphäre ausgeführt. Dieser Ueberdruck konnte, wie genaue Rechnungen ergeben haben, durch Hebung des auf den äußeren Luftdruck eingestellten Quecksilbers in der Gasbürette um 25 ccm erzielt werden. So war ein Ueberdruck von etwa $^1/_{10}$ Atmosphäre gegeben, wenn das Quecksilber vom Stand 15 auf 42 gehoben wurde. Auch die Sättigung des Hydrierungsgefäßinhaltes vor der Hydrierung wurde unter einem Ueberdruck von $^1/_{10}$ Atmosphäre bewirkt. Zur schnellen Sättigung wie auch zur Reduk-

tion des im Wasser gelösten Sauerstoffs schüttelte ich das Hydrierungsgefäß während dieser Behandlung mit Wassertoff. Mit der Hydrierung konnte man ert dann beginnen, wenn der Stand des Quecksilbers innerhalb von 5—10 Minuten konstant blieb, ein Zeichen für das in dem heterogenen System eingestellte Gleichgewicht. Zur Hydrierung wurden, wenn nicht anderes vermerkt ist, $^5/_{116}$-mol. Lösungen von Fumar- und Maleinsäure und Zimtsaurem Natrium und zwar je 10 ccm verwendet. Die entsprechende Säuremenge wurde in einen gebogenen, mit dem freien Arm der Ente verbundenen Vorstoß hineinpipettiert und durch Herstellung eines geringen Unterdrucks im System Ente-Bürette in die Ente langsam unter Vermeidung von Luftzutritt eingesaugt. Auf solche Weise wurden noch 10 ccm Wasser zum Nachspülen des Vorstoßes eingesaugt, so daß bei allen Hydrierungen die Ente 120 ccm Flüssigkeit enthielt.

Die Konstanz des Volumens neben der der Schüttelgeschwindigkeit ist eine der Hauptbedingungen für vergleichende Messungen der katalytischen Aktivität. Sabalitschka und Moses (B. 60, 786, 1927) haben bei fortgesetzten Hydrierungen mit Palladium-Träger-Katalysatoren gefunden, daß eine Vergrößerung des Volumens des Reaktionsgemisches unter sonst gleichbleibenden Bedingungen eine Vergrößerung oder Verringerung der Hydrierungsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Nachdem das System Bürette-Ente mit Wasserstoff nachgefüllt und der Gasdruck mit dem äußeren Luftdruck ausgeglichen war, wurde nach Herstellung des üblichen Ueberdruckes die Turbine in Tätigkeit gesetzt und der Hydrierungsgang durch Ablesungen des Quecksilberstandes in der Bürette verfolgt. Diese Ablesungen wurden vorgenommen in regelmäßigen Zeitabständen von 1 bis 2 Minuten, je nach der Wirksamkeit des Katalysators. Man konnte zwar beim Katalysator Pd.-$BaSO_4$ schon nach einer ¼ Minute die erste Ablesung vornehmen. Bei dem meist benutzten Wollstoff mußte unter normalen Versuchsbedingungen aber die Ablesung alle 2 Minuten vorgenommen werden. Die Unterteilung der Bürette ermöglichte mit Genauigkeit bis 0,01 ccm abzulesen. Im folgenden ist der Hydrierungsgang in 0,01 ccm ausgedrückt.

Die gesamte Aenderung des Quecksilberstandes während einer vollständigen Hydrierung von 10 ccm der betreffenden

Lösung betrug 3,95 bis 4,15 ccm bei $^1/_{10}$ Atmosphäre Ueberdruck. Die kleinen Schwankungen sind allein durch die jeweiligen Temperatur- und Druckverhältnisse bestimmt. Zur Ermittlung der Menge des zur Hydrierung verbrauchten Wasserstoffs wurde das Quecksilber in der Bürette und im Niveaurohre auf gleichen Stand gebracht. Die Volumdifferenz aus dem Stande des Quecksilbers vor und nach der Hydrierung ergab nach Reduktion auf Normalbedingungen das bei der Hydrierung verbrauchte Wasserstoffvolumen. Je 10 ccm der oben genannten hydrierten Substanzen verbrauchten bei 0° und 760 mm Druk 9,65 ccm Wasserstoff. Die kleinen Abweichungen vom theoretischen Werte sind auf Wasserstoffverlust durch Diffusion zurückzuführen und überschreiten nur in einzelnen Fällen 0,5 ccm.

Wie schon im allgemeinen Teile ausführlich auseinandergesetzt worden ist, bleibt die Hydrierungsgeschwindigkeit, während $^2/_3$ des zur Hydrierung benötigten Wasserstoffvolumens angelagert wurden, ziemlich konstant, um dann rasch bis zum Ende zu fallen. Diese Erscheinung ist für alle von mir angewendeten Substanzen charakteristisch und ist von der Art des Katalysators völlig unabhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Zeit t, in der $^2/_3$ der gesamtverbrauchten Wasserstoffmenge an die ungesättigte Verbindung angelagert werden, umgekehrt proportional. Daher wurde als Maß für die katalytische Aktivität der der Reaktionsgeschwindigkeit proportionale Wert 1000/t gewählt, wobei t in Sekunden ausgedrückt wird.

Vorversuche.

Herstellung und Behandlung der Katalysatoren.

Als Katalysatoren dienten bei den Versuchen hauptsächlich nach der Vorschrift von Lockemann und Picher (Z. für Hygiene und Infektionskrankheiten, 108, 1927) hergestellte Palladium-Wollstoff-Präparate. Zur Verwendung gelangten reiner Wollstoff und eine 1%ige Pd.-Lösung, die durch Auflösen von 1,66 gr Palladiumchlorür in 100 ccm n/10 Salzsäure hergestellt wurde. 2 gr gründlich ausgewaschenen leichten Wollstoffes wurden in 16 ccm der $PdCl_2$-Lösung gebracht, die Lösung wurde auf 100 ccm verdünnt. Die Adsorption des $PdCl_2$ durch den Wollstoff verläuft sehr langsam und erst nach einigen Tagen,

bisweilen einer Woche, war die Lösung farblos. Die Adsorption war vollständig, da die entfärbte schwachsaure Lösung mit H_2S keine Reaktion mehr gab. Die Adsorption konnte des öfteren, wenn es nötig war, durch kräftiges Schütteln beschleunigt werden. Der gelbgefärbte Wollstoff wurde zusammengerollt und zur Erhaltung einer gleichbleibenden Oberfläche mit Fäden umbunden, derart, daß er sich frei in der Schüttelente bewegen konnte. In dieser Form wurde er zur Reduktion des $PdCl_2$ mit 100 ccm Wasser in die Ente gebracht. Nach mehrmaligem Evakuieren und darauf folgender Sättigung des Gefäßes mit Wasserstoff wurde der Katalysator unter Wasserstoff geschüttelt. Die vollständige Reduktion pflegte ungefähr 40—50 Stunden zu beanspruchen. Nach Auswaschen der entstandenen Salzsäure konnte der jetzt braun gewordene Wollstoff als Katalysator zu Hydrierungszwecken verwendet werden. Die auf ihm niedergeschlagene Pd.-Menge war 0,16 gr.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Katalysatoren gegen verschiedene Fremdstoffe müssen sie sehr sorgfältig behandelt und aufbewahrt werden. Es hat sich als vorteilhaft und für die Erhaltung der katalytischen Aktivität als nützlich erwiesen, den Katalysator nach der Hydrierung unter Wasser im verschlossenen Gefäße, um ihn nicht der freien Luft auszusetzen, aufzubewahren. Unter diesen Bedingungen wird die katalytische Aktivität nicht beeinträchtigt. Dagegen ist es nicht nötig, den Katalysator in Wasserstoffatmosphäre aufzubewahren.

Ueber die Wirksamkeit des palladinierten Wollstoffes.

Es wurden außer den Versuchen mit palladiniertem Wollstoff zum Vergleich auch Versuche mit Palladium, das auf $BaSO_4$ niedergeschlagen war, ausgeführt. Die Herstellung des palladinierten $BaSO_4$ geschah gemäß dem Verfahren der Fa. Zimmer & Co. D.R.P. 1912.

1. Pd.-Wollstoff: 2 gr Wollstoff + 0,16 gr Pd.
10 ccm Maleinsäure.

Temperatur: 18,5°; Druck 746,2; abgelesen alle 2 Minuten; 60, 120, 180, 235, 275, 315, 335, 355, 375, 385, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 9,85 ccm H_2

$t = 570$; Katalyt. Aktivität $= 1,75$.

2. Pd.-$BaSO_4$: 0,03 gr enthaltend 0,003 gr Pd.
10 ccm Maleinsäure.
Temperatur: 29°; Druck 756,9; abgelesen alle 1½ Minuten.
50, 110, 160, 205, 235, 265, 295, 315, 335, 355, 390, 405.
Zur Hydrierung verbraucht 9,90 ccm H_2
t = 560; Katalyt. Aktivität = 1,79.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß man mit Palladium-Wollstoff dieselbe katalytische Aktivität erzielt, wie mit einer 50fachen kleineren Palladiummenge mit $BaSO_4$ als Trägersubstanz.

Es sind weitere Versuche mit demselben Pd.-Wollstoffe ausgeführt worden, bei welchen der Wollstoff einmal an den Enden, ein anderes Mal in Rollform gebunden war. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im folgenden wiedergegeben.

1. Pd.-Wollstoff: 2 gr Wollstoff + 0,16 gr Pd. Katalysator an den Enden zusammengebunden.
10 ccm Fumarsäure.
Temperatur: 23°; Druck 753,5; abgelesen jede Minute.
40, 80, 120, 155, 185, 215, 245, 265, 285, 295, 310, 320, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 385, 390, 395.
Zur Hydrierung verbraucht 9,78 ccm H_2
t = 480; Katalyt. Aktivität = 2,08.

2. Derselbe Katalysator wie unter 1 mit Fäden umbunden.
10 ccm Fumarsäure.
Temperatur: 22°; Druck 764,5; abgelesen alle 2 Minuten.
35, 70, 105, 135, 165, 195, 220, 240, 260, 280, 300, 315, 325, 340, 350, 360, 370, 375, 380, 385, 390, 395.
Zur Hydrierung verbraucht 9,84 ccm H_2
t = 1100; Katalyt. Aktivität = 0,90.

Durch Zusammenrollen des Katalysators wurde seine katalytische Aktivität auf weniger als die Hälfte herabgesetzt. An sich ist auch die Aktivität des lose gebundenen Wollstoffes im Vergleich zum palladinierten $BaSO_4$ noch gering. Bei dieser schwach ausgeprägten katalytischen Aktivität war zu erwarten, daß eine Verringerung der Menge des palladinierten Wollstoffes die Aktivität nur unerheblich beeinflussen würde, was der weitere Versuch, bei dem nur die Hälfte des sonst gebrauchten Katalysators verwendet wurde, bestätigte.

Pd.-Wollstoff: 1 gr Wollstoff + 0,08 gr Pd.
10 ccm Fumarsäure.

Temperatur: 20,5°; Druck 750,5; abgelesen alle 2½ Minuten. 30, 70, 110, 140, 170, 195, 220, 245, 265, 295, 305, 320, 335, 345, 355, 365, 375, 380, 385, 390, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 9,80 ccm H_2
t = 1350; Katalyt. Aktivität = 0,74.

Der erzielte Wert weicht nur wenig von demjenigen für die doppelte Menge des Katalysators ab.

Wie aus allen diesen Versuchen hervorgeht, kann der palladinierte Wollstoff als Katalysator von verhältnismäßig schwacher Wirksamkeit angesehen werden.

I.

Zur Kinetik der katalytischen Hydrierung.

Ueber den Einfluß der Bernsteinsäure.

Um den Einfluß der bei der Hydrierung von Fumar- und Maleinsäure gebildeten Bernsteinsäure auf den Hydrierungsgang festzustellen, wurde der Katalysator bereits vor der Hydrierung mit einer bestimmten Anzahl ccm Bernsteinsäurelösung von derselben molaren Konzentration, wie die Lösung der ungesättigten Säuren, versetzt. Es wurden Versuche ausgeführt mit 2,3 und 30 ccm Bernsteinsäure unter Verwendung von 10, 8 und 7 ccm Maleinsäure und soviel Wasser, daß, wie bei allen Versuchen, auch bei diesen das Flüssigkeitsvolumen 120 ccm war. Nach dem Zusatz der entsprechenden Menge der Bernsteinsäure, die auf 100 ccm verdünnt war, wurde der Katalysator 5 Minuten im Hydrierungsgefäß geschüttelt und die Hydrierung wie sonst ausgeführt. Aus den im theoretischen Teil angeführten Ergebnissen folgt, daß die Bernsteinsäure in keiner Weise den Hydrierungsgang beeinflußt.

Dieses Verhalten der Bernsteinsäure steht vielleicht im Zusammenhange mit der Tatsache, daß sie vom Wollstoff ohne Palladium wie vom palladinierten Wollstoff weniger aufgenommen wird als die Maleinsäure bezw. die Fumarsäure. Die nachstehenden Adsorptionsversuche sind in gleicher Weise wie die anschließenden Versuche mit Malein- und Fumarsäure ausgeführt.

Adsorptionsversuche.

1. Bernsteinsäure-Wollstoff.

10 ccm Bernsteinsäure verbrauchten 8,6 ccm n/10 NaOH.
Nach der Adsorption im Filtrat
gefunden 7,45 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 1,15 „ „ „
13,37%.

2. Bernsteinsäure-Palladinierter Wollstoff.

10 ccm Bernsteinsäure verbrauchten 8,6 ccm n/10 NaOH.
Nach der Adsorption im Filtrat
gefunden 7,8 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 0,8 „ „ „
9,3%.

3. Maleinsäure-Palladinierter Wollstoff.

10 ccm Maleinsäure verbrauchten 8,7 ccm n/10 NaOH.
Nach der Adsorption im Filtrat
gefunden 6,65 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 2,05 „ „ „
23,5%.

4. Fumarsäure-Palladinierter Wollstoff.

10 ccm Fumarsäure verbrauchten 8,7 ccm n/10 NaOH.
Nach der Adsorption im Filtrat
gefunden 6,30 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 2,4 „ „ „
27,5%.

Wie man aus diesen Versuchen sieht, ist das Adsorptionsvermögen des palladinierten Wollstoffes gegenüber Malein- und Fumarsäure mehr als doppelt so groß als gegenüber Bernsteinsäure. Das Adsorptionsvermögen des Wollstoffes gegenüber Bernsteinsäure wird durch seine Beladung mit Palladium herabgesetzt.

Adsorptionsvermögen des palladinierten Wollstoffes gegenüber Fumar- und Maleinsäure.

Bei Metallträger-Katalysatoren muß auch das Adsorptionsvermögen der Träger, das vom Katalysator, wie schon bei Bernsteinsäure gezeigt worden ist, zwar beeinflußt wird, aber

unabhängig von diesem besteht, in Betracht gezogen werden. Zur Beantwortung der Frage, ob und in welcher Weise dieser Faktor die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen kann, wurden Adsorptionsversuche ausgeführt mit palladiniertem Wollstoff als Adsorbens und Fumar- und Maleinsäure als Adsorbendum. Um eine Hydrierung der ungesättigten Säure durch den mit Wasserstoff gesättigten Katalysator zu vermeiden, wurde der Letztere längere Zeit im siedenden Wasser behandelt. Der okkludierte Wasserstoff dürfte so vollständig vertrieben sein. Zu diesem Katalysator wurde in das Hydrierungsgefäß die entsprechende Anzahl ccm der betreffenden Säuren hinzugefügt, auf 120 ccm verdünnt und fünf Minuten lang geschüttelt. Daraufhin wurden 2 Mal je 50 ccm entnommen, und der adsorbierte Anteil durch Titration mit n/10 NaOH ermittelt. Die Entscheidung darüber, ob eine Adsorption im Sinne der Freundlichschen Gleichung oder eine einfache Verteilung vorliegt, kann nicht durch den Versuch mit einer Konzentration herbeigeführt werden. Es wurden deswegen die Adsorptionsversuche mit mehreren Konzentrationen ausgeführt und die Versuchsergebnisse unter Zugrundelegung der Freundlichschen Gleichung in einem Koordinaten-System aufgetragen.

In den nachstehenden Versuchsberichten sind unter A die in dem Adsorptionsgemische von 120 ccm ursprünglich vorhandenen ccm der Säurelösung und die ihnen entsprechenden Laugemengen angegeben. Unter B sind die Laugemengen angegeben ,die zur Neutralisation der nach der Adsorption in dem Adsorptionsgemische noch vorhandenen Säure benötigt wurden, und zwar berechnet auf das Gesamtgemisch:

I. Adsorptionsversuche mit Maleinsäure.

1. A. 10 ccm Säurelösung = 8,7 ccm n/10 NaOH.
   B. a) 6,65 ; b) 6,65 „ „ „
   Differenz = a) 2,05 ; b) 2,05 „ „ „
   Der adsorbierte Anteil entspricht 23,5 %.
2. A. 8 ccm Säurelösung = a) 6,95 ; b) 6,95 ccm n/10 NaOH.
   B. a) 5,2 ; b) 5,3 „ „ „
   Differenz = a) 1,75 ; b) 1,65 „ „ „
   Mittel = 1,70 „ „ „
   Der adsorbierte Anteil entspricht 24,5 %.

3. A. 6 ccm Säurelösung = a) 5,3 ; b) 5,25 ccm n/10 NaOH.
B. a) 4,0 ; b) 3,95 „ „ „
Differenz = a) 1,3 ; b) 1,3 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 24,7 %.
4. A. 5 ccm Säurelösung = a) 4,4 ; b) 4,4 ccm n/10 NaOH.
B. a) 3,35 ; b) 3,4 „ „ „
Differenz = a) 1,05 ; b) 1,0 „ „ „
Mittel = 1,05 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 23,9 %.
5. A. 4 ccm Säurelösung = a) 3,6 ; b) 3,6 ccm n/10 NaOH.
B. a) 2,7 ; b) 2,8 „ „ „
Differenz = a) 0,9 ; b) 0,8 „ „ „
Mittel = 0,85 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 23,6 %.
6. A. 2 ccm Säurelösung a) 1,85 ; b) 1,85 ccm n/10 NaOH.
B. a) 1,55 ; b) 1,40 „ „ „
Differenz = a) 0,3 ; b) 0,45 „ „ „
Mittel = 0,37 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 20,0 %.

II. Adsorptionsversuche mit Fumarsäure.

1. A. 10 ccm Säurelösung = a) 8,7 ; b) 8,7 ccm n/10 NaOH.
B. a) 6,3 ; b) 6,3 „ „ „
Differenz = a) 2,4 ; b) 2,4 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 27,5 %.
2. A. 8 ccm Säurelösung = a) 7,0 ; b) 6,9 ccm n/10 NaOH.
B. a) 5,10 ; b) 5,0 „ „ „
Differenz = a) 1,90 ; b) 1,90 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 27,6 %.
3. A. 6 ccm Säurelösung = a) 5,3 ; b) 5,3 ccm n/10 NaOH.
B. a) 3,8 ; b) 3,85 „ „ „
Differenz = a) 1,5 ; b) 1,45 „ „ „
Mittel = 1,45 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 27,3 %.
4. A. 5 ccm Säurelösung = a) 4,4 ; b) 4,4 ccm n/10 NaOH.
B. a) 3,25 ; b) 3,25 „ „ „
Differenz = a) 1,15 ; b) 1,15 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 26,1 %.
5. A. 4 ccm Säurelösung = a) 3,5 ; b) 3,5 ccm n/10 NaOH.
B. a) 2,65 ; b) 2,60 „ „ „

Differenz = a) 0,85 ; b) 0,90 „ „ „
Mittel = 0,9 „ „ „
Der adsorbierte Anteil entspricht 25,7%.

Ergebnisse der Adsorptionsversuche.

	Maleinsäure	Fumarsäure
Von 10 ccm wurden adsorbiert:	23,5%	27,5%
„ 8 „ „ „	24,5%	27,6%
„ 6 „ „ „	24,7%	27,3%
„ 5 „ „ „	23,9%	26,1%
„ 4 „ „ „	23,6%	25,7%
„ 2 „ „ „	20,0%	——

Da die Adsorptionskurve der beiden Säuren eine gerade Linie ist, so wurden sowohl die Malein- wie die Fumarsäure vom palladinierten Wollstoffe im Sinne einer Verteilung zwischen ihm und der Lösung aufgenommen. Der Verteilungskoeffizient der beiden Säuren weicht nur wenig voneinander ab, obwohl die Versuche für die beiden Säurereihen mit verschiedenen, früher zur Hydrierung der Säuren verwendeten Katalysatoren ausgeführt wurden.

Hydrierungsdiagramm für Malein- und Fumarsäure.

Zweck dieser Versuche war, einen näheren Einblick in die Kinetik katalytischer Hydrierungen zu gewinnen. Es sollte die Ordnung der Reaktion festgestellt und überhaupt geprüft werden, ob irgendwelche Zeitgleichung auf die katalytischen Hydrierungen anwendbar sei. Insbesondere sollten die Faktoren gezeigt werden, die die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend bestimmen. Ueber den Einfluß der Bernsteinsäure, wie über die Adsorptionsverhältnisse wurde bereits berichtet. Daher wurden diese Versuche bloß unter Variation der Konzentration ausgeführt, denn bei konstanter Schüttelgeschwindigkeit wird die Diffusion der Reaktionsteilnehmer an den Katalysator durch die jeweilige Konzentration bestimmt und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt. Bei diesen Versuchen variiert die Säuremenge zwischen 10—1 ccm. Die Hydrierungen wurden unter den üblichen Bedingungen ausgeführt, wobei für die beiden Diagramme 2 verschiedene gleich-

artig wie sonst zubereitete Katalysatoren verwendet werden. Mit jeder Konzentration wurden doppelte Versuche ausgeführt, die, abgesehen von kleinen Abweichungen, gut übereinstimmten.

Im folgenden ist nicht nur der Hydrierungsverlauf, wie er bei den Versuchen unmittelbar ermittelt wurde, wiedergegeben, sondern auch der aus ihm berechnete zeitliche Verlauf der Hydrierung. In den Diagrammen werden die zur Hydrierung verwendeten Säuremengen durch die oberste Zahlenreihe 10— 1 angegeben. Die römischen Zahlen in der vertikalen Reihe kennzeichnen die einzelnen ccm der Säure der Reihe nach. Der Hydrierungsgang ist durch die Zeit in Sekunden ausgedrückt, die zur Hydrierung jedes einzelnen ccm. gebraucht wurde. Es bedeutet also in der vertikalen Reihe, daß bei Hydrierung von 10 cm Maleinsäure das erste ccm in 80 Sekunden reduziert wurde. Diese Rechnung beruht auf der Annahme, daß der Hydrierung eines ccm die Hebung des Quecksilberstandes um 0,40 entspricht, da die gesamte Aenderung des Quecksilberstandes bei Hydrierung von 10 ccm 3,95—4,05 beträgt.

Hydrierungsdiagramm.

Fumarsäure.

	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
I	96 96									
II	96 104	107 107								
III	108 106	107 107	120 120							
IV	120 114	107 107	137 120	137 137						
V	120 120	114 125	143 137	143 137	192 192					
VI	140 128	145 137	160 143	160 146	192 192	216 240				
VII	160 152	164 167	184 176	184 180	216 216	234 240	280 280			
VIII	240 206	216 250	192 204	216 210	280 240	310 300	320 280	280 280		
IX	280 260	320 320	384 360	280 330	440 420	440 420	420 460	440 380	360 360	
X	440 400	400 480	540 420	440 540	720 720	720 720	840 760	720 660	720 840	840 840

t für $^2/_3$

1	760	720	792	756	848	864	840	552	528	560
2	760	720	744	720	816	860	840	612	588	560

Katalytische Aktivität.

1	1,32	1,38	1,26	1,32	1,18	1,16	1,19	1,81	1,90	1,78
2	1,32	1,38	1,33	1,38	1,22	1,16	1,19	1,63	1,70	1,78

Hydrierungsdiagramm.

Maleinsäure.

	10		9		8		7		6		5		4		3		2		1	
I	80	80																		
II	80	80	87	87																
III	80	80	93	93	96	96														
IV	80	80	96	96	96	90	96	96												
V	83	88	96	90	96	90	104	104	106	106										
VI	92	102	95	96	102	99	106	106	117	117	120	120								
VII	120	120	117	117	130	125	122	122	117	117	120	120	140	160						
VIII	135	138	195	195	260	260	152	172	150	174	168	168	172	176	240	210				
IX	240	222	220	220	280	240	200	240	240	216	272	232	268	164	300	270	320	360		
X	450	450	440	440	480	480	420	480	480	480	400	440	520	480	540	600	520	720	720	600

t für $^2/_3$

1	570	585	576	524	480	475	488	480	524	400
2	588	585	556	533	504	475	465	492	468	440

Katalytische Aktivität.

1	1,75	1,70	1,74	1,90	2,08	2,10	2,05	2,08	1,90	2,50
2	1,70	1,70	1,80	1,87	1,98	2,10	2,15	2,03	2,13	2,27

II.

Einfluß von als Trägersubstanzen benutzten Adsorbentien auf die katalytische Aktivität.

Verschiedene Substanzen von feinem Verteilungsgrade, wie Kohle, $BaSO_4$ und a. m. werden als Träger für Katalysatoren verwendet. Durch die folgenden Versuche sollte ermittelt werden, ob und in welcher Weise solche Trägersubstanzen die katalytische Aktivität beeinflussen. Als Katalysator wurde palladinierter Wollstoff — 2 gr. Wollstoff + 0,16 gr. Pd. — verwendet und als Trägersubstanzen: Blutkohle, Rohrzuckerkohle und $BaSO_4$. (Kahlbaum-Adlershof.). Zur gründlichen Reinigung wurden diese Substanzen längere Zeit mit 25%iger Salzsäure gekocht und diese daraufhin abgenutscht. Dieser Prozeß wurde solange wiederholt, bis kein Eisen im Filtrat mehr nachweisbar war. Die Hauptmenge der Salzsäure wurde dann durch Auswaschen mit Wasser entfernt und der Rest durch gelindes Erwärmen über einem Bunsenbrenner ausgetrieben.

Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Durch einen Adsorptionsversuch, den ich analog den Adsorptionsversuchen im Teil I ausführte, wurde das Adsorptionsvermögen von 0,3 gr. der Trägersubstanz gegenüber 10 ccm Fumar- und Maleinsäure ermittelt und daraufhin die Aktivität des Katalysators für 10 und für eine dem nicht adsorbierten Anteil entsprechende Anzahl ccm der Säure bestimmt. Diese Ergebnisse wurden mit dem Wert für die katalytische Aktivität bei der Hydrierung von 10 ccm Säure unter Zusatz von 0,3 gr des Trägers verglichen. Der Zusatz von Trägersubstanz erfolgte unter besonderen Bedingungen, da diese wegen ihres Adsorptionsvermögens gegenüber Wasserstoff und ihres Sauerstoffgehaltes vorher mit Wasserstoff gesättigt werden mußten. Die Sättigung erfolgte in dem bereits oben erwähnten Aufsatzgefäße. Die Substanz wurde in das völlig trockene, mit der Schüttelente luftdicht verbundene, aber von ihr durch den großen Hahn abgeschlossene Aufsatzgefäß hineingebracht und Letzteres durch einen Glasstöpsel luftdicht abgeschlossen. Nach mehrmaligem Evakuieren und Sättigung des Aufsatzgefässes mit Wasserstoff wurde die Substanz darin unter dem bei der Hydrierung üblichen Ueberdruck von $^1/_{10}$ Atmosphäre über Nacht stehen gelassen. Erst dann konnte die mit Wasserstoff gesättigte Trä-

gersubstanz durch Oeffnen des großen Hahnes in das Hydrierungsgefäß, das vorher mit Wasserstoff gesättigt worden war, heruntergeschüttelt werden. Nach Ablösen des Aufsatzgefässes von der Ente wurde die Letztere noch einige Zeit geschüttelt, um den noch vorhandenen Sauerstoff katalytisch zu reduzieren. Die Hydrierungen wurden unter den sonst gewöhnlichen Bedingungen ausgeführt. Um die Verhältnisse besser zu übersehen, wurde der Vorgang verlangsamt, indem ich den Katalysator in eine für die zu hydrierende Säure durchlässige, aber für die Trägersubstanz undurchsässige Membrann einhüllte. Die Diffusion wird hierbei je nach der Art der Hülle beträchtlich herabgesetzt, dagegen lassen sich die Adsorptionsverhältnisse besser übersehen und außerdem Hydrierungen in Gegenwart von Trägersubstanzen ausführen, ohne den fest eingehüllten Katalysator zu schädigen. Als Hüllen wurden verwendet Fischblasen und solche aus dichtem Leinen, die, um die Trägerteilchen vom Katalysator fernzuhalten, fest verbunden waren.

I.

Versuche mit Fumarsäure und Blutkohle.

1. Adsorptionsversuch: 10 ccm Fumarsäurelösung
0,3 gr Blutkohle.
10 ccm Fumarsäurelösung in 120 ccm.
Adsorptionsgemisch = 8,6 ccm n/10 NaOH
Nach der Adsorption im Filtrat
gefunden 2,25 „ „ „
Der nicht adsorbierte Anteil entspricht 26%.
2. Hydrierung: 10 ccm Fumarsäure.
Temperatur 23°; Druck 761,5; abgelesen alle 2 Minuten:
35, 70, 95, 120, 145, 170, 190, 210, 230, 250, 265, 280, 295, 305, 315, 325, 335 345, 355, 365, 370, 375, 380, 385, 390, 395.
Zur Hydrierung verbraucht 9,85 ccm H_2
t = 1320; Katalyt. Aktivität = 0,75.
3. Hydrierung: 2,6 ccm Fumarsäurelösung = dem nicht adsorbierten Anteile.
Temperatur 24,5°; Druck 763; abgelesen alle 2 Minuten:
15, 25, 35, 45, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90.
Zur Hydrierung verbraucht 255 ccm H_2
t = 720; Katalyt. Aktivität = 1,4.
4. Hydrierung: 2,6 ccm Fumarsäurelösung
Katalysator in einer Fischblase.

Temperatur 27,2°; Druck 757,2; abgelesen alle 5 Minuten: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105.

Zur Hydrierung verbraucht 2,80 ccm H_2

t = 2400; Katalyt. Aktivität = 0,41.

Die Einhüllung des Katalysators hat zur Schwächung der katalytischen Aktivität um das 3½fache geführt.

5. Hydrierung: 10 ccm Fumarsäurelösung + 0,3 gr Blutkohle; Katalysator in einer Fischblase.

Temperatur 25°; Druck 755,6; abgelesen am Anfang alle 5 Minuten, nachher jede ½ Stunde:

a) 5 Minuten-Ablesung: 15, 25, 35, 45, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 90, 95, 100, 105, 110, 115.

b) ½ Stunde-Ablesung: 145, 175, 190, 215, 235, 250, 260, 275, 285, 305, 315, 325, 335, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 390, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 9,95 ccm H_2

t = 18060; Katalyt. Aktivität = 0,05.

Bei diesem Versuche wird die Diffusion nicht nur durch die Hülle beschränkt, sondern auch durch das Adsorptionsvermögen der Blutkohle, die ca. 75% der Fumarsäure an ihrer Oberfläche bindet. Außerdem scheint die Blutkohle auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Fumarsäure durch die Hülle zum Katalysator zu behindern. Um mit dem vorhergehenden Versuche vergleichen zu können, wurde am Anfang alle 5 Minuten abgelesen. Die Uebereinstimmung im Hydrierungsgange erklärt sich dadurch, daß beim letzten Versuche am Anfang auch nur 2,6 ccm Säure entsprechend dem nicht adsorbierten Anteile, waren, der, wie es scheint, wenigstens am Anfang den Hydrierungsverlauf bestimmt.

6. Hydrierung: 10 ccm Fumarsäurelösung + 0,3 gr Blutkohle; Katalysator ohne Hülle.

Temperatur 24°; Druck 760,8; abgelesen jede ½ Stunde: 30, 60, 90, 115, 140, 175, 200, 235, 250, 265.

t = 18000; Katalyt. Aktivität = 0,05.

Wegen des langsamen Verlaufes der Hydrierung wurde dieser nur für die ersten $^2/_3$ verfolgt. Wenn trotz der Beseitigung der Hülle die katalytische Aktivität unverändert geblieben ist, so ist anzunehmen, daß ein neuer Hemmungsfaktor hinzugetreten ist, nämlich: Die fein verteilte und im Reaktions-

gemisch gut suspendierte Blutkohle überdeckt die aktive Oberfläche und erschwert durch Blockierung der aktiven Zentren das Herandiffundieren der Säure.

II.

Versuche mit Maleinsäure und Blutkohle.

1. Adsorptionsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung + 0,3 gr. Blutkohle.
10 ccm Maleinsäurelösung in 120 ccm.
Adsorptionsgemisch = 8,6 ccm n/10 NaOH.
Nach der Adsorption im Filtrat
gefunden 4,3 „ „ „
Der nicht adsorbierte Anteil entspricht 50 %.

2. Hydrierung: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 12,5°; Druck 757; abgelesen alle 2 Minuten: 25, 50, 75, 100, 125, 150, 170, 190, 210, 225, 240, 255, 270, 285, 295, 305, 315, 325, 335, 345, 355, 365, 370, 375, 380, 385, 390.
Zur Hydrierung verbraucht 10,2 ccm H_2
t = 1520; Katalyt. Aktivität = 0,65.

3. Hydrierung: 5 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 15°; Druck 765,8; abgelesen alle 3 Minuten: 15, 35, 55, 75, 95, 110, 125, 135, 145, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190.
Zur Hydrierung verbraucht 4,80 ccm H_2
t = 1272; Katalyt. Aktivität = 0,78.

4. Hydrierung: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Katalysator in einer Leinenhülle.
Temperatur 16°; Druck 758; abgelesen alle 4 Minuten: 20, 40, 60, 80, 95, 110, 140, 155, 165, 175, 185, 195, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 295, 310, 320, 330, 340, 350, 355, 365, 370, 375, 380, 385, 390.
Zur Hydrierung verbraucht 9,75 ccm H_2
t = 4680; Katalyt. Aktivität = 0,21.
Bei der Einhüllung des Katalysators wurde nur $^1/_3$ der ursprünglichen Aktivität erzielt.

5. Hydrierung: 5 ccm Maleinsäurelösung.
Katalysator in einer Leinenhülle.
Temperator 16°; Druck 764,9; abgelesen alle 5 Minuten:

20, 40, 60, 80, 95,110, 125, 140, 150, 160, 170, 175, 180, 185, 190.

Zur Hydrierung verbraucht 4,90 ccm H_2

t = 2120; Katalyt. Aktivität = 0,47.

6. Hydrierung: 10 ccm Maleinsäurelösung.
+ 0,3 gr. Blutkohle.
Katalysator in einer Leinenhülle.

Temperatur 16°; Druck 756; abgelesen alle 5 Minuten: 20, 45, 65, 75, 90, 105, 120, 130, 145, 160, 170, 185, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 255, 260, 270, 275, 280, 285, 290, 295, 300, 305, 310, 315, 320, 325, 330, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 375, 380, 385, 390.

Zur Hydrierung verbraucht 9,80 ccm H_2

t = 6000; Katalyt. Aktivität = 0,16.

Der Zusatz von 0,3 gr. Blutkohle zum eingehüllten Katalysator beeinflußt nur wenig seine katalytische Aktivität, was durch das kleinere Adsorptionsvermögen der Kohle gegenüber Maleinsäure zu erklären ist.

7. Hydrierung: 10 ccm Maleinsäurelösung.
0,3 gr. Blutkohle.
Katalysator ohne Leinenhülle.

Temperatur 17,5°; Druck 753,3; abgelesen alle 5 Minuten. 30, 80, 110, 145, 175, 210, 240, 260, 270, 285; 295; 300; 305, 310, 315, 320, 325, 330, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390.

Zur Hydrierung verbraucht 9,95 ccm H_2

t = 2400; Katalyt. Aktivität = 0,42.

Im Gegensatz zu der Fumarsäure ist bei diesem Versuche der Abfall der katalytischen Aktivität nicht so sprunghaft. Die hemmende Wirkung der Blutkohle kommt wegen ihres geringen Adsorptionsvermögens gegenüber Maleinsäure nicht voll zur Geltung. Auch folgt aus diesem Versuche, daß die Behinderung der Hydrierung durch Blockierung der aktiven Zentren nicht in dem Maße hervortritt, wie man es erwarten konnte. Zur Klärung dieser Frage wurden Kontrollversuche angestellt ebenfalls mit Maleinsäure und 0,3 gr. Blutkohle.

Pd.-Wollstoff: 2 gr. Wollstoff + 0,16 gr. Pd.
10 ccm Maleinsäurelösung.

a) Temperatur 16°; Druck 752,3; abgelesen jede Minute.
30, 60, 85, 105, 130, 155, 180, 195, 215, 230, 245, 260, 270,

285, 295, 305, 310, 315, 325, 330, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390.

Zur Hydrierung verbraucht 10 ccm H_2

t = 720; Katalyt. Aktivität = 1,4.

b) Temperatur 18°; Druck 750,5; abgelesen jede Minute. 20, 40, 70, 90, 120, 145, 165, 185, 205, 220, 235, 250, 265, 270, 295, 305, 315, 325, 330, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390.

Zur Hydrierung verbraucht 9,65 ccm H_2

t = 760; Katalyt. Aktivität = 1,3.

10 ccm Maleinsäurelösung. =
+ 0,3 gr. Blutkohle.
Katalysator ohne Leinenhülle.

Temperatur 19°; Druck 759; abgelesen alle 2 Minuten. 25, 50, 80, 110, 140, 170, 195, 220, 240, 260, 280, 300, 315, 330, 340, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390.

Zur Hydrierung verbraucht 9,95 ccm H_2

t = 1200; Katalyt. Aktivität = 0,83.

Die katalytische Aktivität wird hier wie bei dem letzten Versuche um das 1,5 fache herabgesetzt. Hiermit wird die Annahme bestätigt, daß die katalytische Aktivität durch Zusatz von Blutkohle umso stärker geschwächt wird, je größer ihr Adsorptionsvermögen gegenüber der zu hydrierenden Substanz ist.

III.

Versuche mit Maleinsäure und Rohrzuckerkohle.

1. Adsorptionsversuch:

10 ccm. Maleinsäurelösung.
0,3 gr. Rohrzuckerkohle.

10 ccm Maleinsäurelösung in 120 ccm.

Adsorptionsgemisch = 8,7 ccm n/10 NaOH.

Nach der Adsorption im Filtrat

gefunden 6,2 „ „ „

Der nicht adsorbierte Anteil entspricht 71,2%.

2. Hydrierung: 10 ccm Maleinsäurelösung.

Temperatur 15,5°; Druck 749,2; abgelesen alle 2 Minuten: 40, 75, 110, 150, 190, 220, 250, 275, 295, 315, 330, 340, 350, 360, 365, 375, 380, 385, 390.

Zur Hydrierung verbraucht 9,60 ccm H_2

t = 888; Katalyt Aktivität = 1,12.

3. Hydrierung: 7,1 ccm Maleinsäurelösung. = dem nicht adsorbierten Anteil.

Temperatur 14°; Druck 762; abgelesen alle 2 Minuten: 35, 70, 105, 135, 165, 185, 205, 220, 235, 245, 255, 265, 270, 275, 280.

Zur Hydrierung verbraucht 7,05 ccm H_2

t = 726; Katalyt. Aktivität = 1,4.

4. Hydrierung: 10 ccm Maleinsäurelösung.
0,3 gr. Rohrzuckerkohle.

Temperatur 15°; Druck 762,7; abgelesen alle 3 Minuten: 45, 100, 150, 195, 230, 260, 280, 300, 320, 330, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390.

Zur Hydrierung verbraucht 9,95 ccm H_2

t = 1080; Katalyt. Aktivität = 0,92.

Die Herabsetzung der katalytischen Aktivität durch Zusatz von 0,3 gr. Rohrzuckerkohle ist entsprechend ihrer grobkörnigen Struktur und geringem Adsorptionsvermögen gegenüber Maleinsäure kleiner im Vergleich mit derselben Menge Blutkohle.

IV.

Versuche mit Maleinsäure und $BaSO_4$.

1. Adsorptionsversuch:
10 ccm. Maleinsäurelösung.
0,3 gr. $BaSO_4$.

10 ccm Maleinsäurelösung in 120 ccm.
Adsorptionsgemisch = 8,7 ccm n/10 NaOH.
Nach der Adsorption im Filtrat
gefunden 8,15 „ „ „
Der nicht adsorbierte Anteil entspricht 93,6%.

2. Hydrierung: 10 ccm Maleinsäurelösung.

Temperatur 15,5°; Druck 772,4; abgelesen alle 2 Minuten: 35, 70, 100, 130, 155, 185, 210, 230, 250, 265, 280, 295, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390.

Zur Hydrierung verbraucht 9,75 ccm H_2

t = 1140; Katalyt. Aktivität = 0,88.

3. Hydrierung: 10 ccm Maleinsäurelösung.
0,3 gr. $BaSO_4$.

Temperatur 15°; Druck 776; abgelesen alle 2 Minuten: 25, 55, 85, 115, 140, 165, 190, 210, 230, 250, 265, 280, 295, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390.

Zur Hydrierung verbraucht 10,1 ccm H_2
t = 1280; Katalyt. Aktivität = 0,79.

Bei diesen Versuchen liegen die Werte für die katalytische Aktivität bei der Hydrierung mit und ohne $BaSO_4$ einander sehr nahe. Die Adsorption kann wegen ihrer Geringfügigkeit nicht als hemmender Faktor angesehen werden. Die unbedeutende Herabsetzung der katalytischen Aktivität durch Zusatz von 0,3 gr. $BaSO_4$ übersteigt nicht die Fehlergrenze bei gewöhnlichen Hydrierungen. Es ist daher nicht anzunehmen, daß die aktiven Zentren durch die $BaSO_4$-Partikelchen blockiert werden.

III.

Einfluß von Giften auf die katalytische Aktivität.

Die Vergiftungsversuche wurden mit Substanzen ausgeführt, die als Katalysatorgifte definiert sind, wie auch mit solchen, die unter Umständen selbst als Katalysatoren oder Promotoren wirken können. Da die Empfindlichkeit der Katalysatoren gegen Gifte sehr groß ist und schon ganz kleine Giftmengen genügen, um ihre Aktivität beträchtlich herabzusetzen, so wurden kleinere Giftmengen verwendet. Die Versuche wurden mit folgenden Substanzen angestellt: $HgCl_2$, KSCN, KCN, KJ, $Pb(COOCH_3)_2$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $FeSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$, deren bei den Versuchen verwendete Mengen einander äquivalent sind. Vor jedem Versuche wurde der Katalysator mit der betreffenden Giftmenge 5 Minuten lang geschüttelt, worauf die Hydrierungen unter den gewöhnlichen Bedingungen ausgeführt wurden. Zur Feststellung der Regenerierbarkeit des vergifteten Katalysators wurde der Letztere nach dem Vergiftungsversuche mit 2—3 Liter Wasser gründlich ausgewaschen und ein Hydrierungsversuch ohne Giftzusatz ausgeführt. Alle Versuche beziehen sich auf palladinierten Wollstoff als Katalysator: 2 gr Wollstoff + 0,16 gr Pd.

I. Versuche mit $HgCl_2$.

1. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 28°; Druck 761,6; abgelesen jede Minute.
40, 90, 140, 190, 235, 275, 315, 350, 370, 380, 390, 400.
Zur Hydrierung verbraucht 9,65 ccm H_2
t = 345; Katalyt. Aktivität = 2,9.

1b. Ohne Giftzusatz. 10 ccm Maleinsäurelösung.

Temperatur 28,5°; Druck 761; abgelesen jede Minute. 45, 100, 155, 205, 250, 295, 330, 355, 375, 390, 400, 405.

Zur Hydrierung verbraucht 9,65 ccm H_2

t = 310; Katalyt. Aktivität = 3,2.

2. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,025 gr Hg als $HgCl_2$.

Temperatur 30°; Druck 760,3; abgelesen alle 2 Minuten, am Anfang jede Minute.

a) Ablesung jede Minute: 25, 80, 125, 145, 180, 200.

b) Ablesung alle 2 Minuten: 255, 300, 325, 345, 365, 370, 375, 380, 390, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 10,20 ccm H_2

t = 600; Katalyt. Aktivität = 1,66.

Die Herabsetzung der katalytischen Aktivität entspricht 49%.

3. Regenerierungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. Temperatur 30°; Druck 759; abgelesen jede Minute. 25, 50, 80, 120, 155, 185, 215, 245, 270, 295, 315; 330; 345; 355, 365, 375, 385, 390, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 9,85 ccm H_2

t = 530; Katalyt. Aktivität = 1,88.

Aus diesem Versuche folgt, daß auch nach gründlichem Auswaschen die ursprüngliche Aktivität nicht wieder herstellbar ist.

4 a. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung.

Temperatur 26°; Druck 760,5; abgelesen alle 2 Minuten. 35, 70, 110, 150, 190, 225, 260, 290, 315, 335, 350, 365, 375; 385, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 9,70 ccm H_2

t = 880; Katalyt. Aktivität = 1,14.

4 b. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,025 gr Hg als $HgCl_2$.

Temperatur 26°; Druck 765,7; abgelesen alle 5 Minuten. 40, 100, 170, 220, 275, 315, 345, 370, 390, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 9,75 ccm H_2

t = 1380; Katalyt. Aktivität = 0,72.

Die Herabsetzung der katalytischen Aktivität bei gleicher Menge von Hg ist nur 37% gegenüber 49% im Versuche 2, bei dem auch die ursprüngliche Aktivität um mehr als 4 Mal stärker war.

II. Versuche mit $Pb(COOCH_3)_2$.

1. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 29,5°; Druck 761; abgelesen alle 2 Minuten. 40, 90, 150, 205, 250, 295, 330, 355, 375, 385, 395, 405.
Zur Hydrierung verbraucht 9,75 ccm H_2
$t = 653$; Katalyt. Aktivität $= 1,53$.

2. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung, 0,025 gr $Pb^{\cdot\cdot}$ als $Pb(COOCH_3)_2$.
Temperatur 29°; Druck 760,8; abgelesen alle 2 Minuten. 45, 95, 150, 195, 235, 275, 305, 330, 350, 365, 380; 390; 405.
Zur Hydrierung verbraucht 9,95 ccm H_2
$t = 765$; Katalyt. Aktivität $= 1,30$.
Die Herabsetzung der katalytischen Aktivität beträgt 15 %.

III. Versuche mit KCN.

1. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 26°; Druck 764,8; abgelesen alle 2 Minuten. 40, 80, 120, 165, 205, 240, 270, 295, 320, 340, 360, 375, 385, 395, 405.
Zur Hydrierung verbraucht 9,70 ccm H_2
$t = 840$; Katalyt. Aktivität $= 1,20$.
2. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung, 0,005 gr CN' als KCN.
Durch Vergiftung mit KCN wurde die katalytische Aktivität beinahe ausgelöscht.

IV. Versuche mit KJ.

1. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 25,5°; Druck 785,6; abgelesen alle 2 Minuten. 45, 90, 135, 175, 215, 250, 280, 305, 330, 350, 370, 385, 395, 405.
Zur Hydrierung verbraucht 9,70 ccm H_2
$t = 800$; Katalyt. Aktivität $= 1,25$.
2. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,016 gr J' als KJ.
Temperatur 25,5°; Druck 757,8; abgelesen alle 2 Minuten. 35, 70, 100, 130, 155, 180, 205, 230, 250, 270, 290, 310, 325; 340, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390, 395, 400, 405.
Zur Hydrierung verbraucht 9,80 ccm H_2
$t = 1200$; Katalyt. Aktivität $= 0,83$.
Die Herabsetzung der katalytischen Aktivität beträgt 33 %.

3. Regenerierungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. Temperatur 26°; Druck 759,4; abgelesen alle 3 Min. 50, 100, 150, 195, 235, 275, 310, 340, 365, 385, 405.

Zur Hydrierung verbraucht 10 ccm H_2

t = 1055; Katalyt. Aktivität = 0,94.

Bei dem Regenerierungsversuche konnte man nur eine geringe Steigerung der Aktivität feststellen.

V. Versuche mit $Co(NO_3)_2$.

1. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung. Temperatur 29,5°; Druck 757,1; abgelesen alle 1½ Minuten. 40, 80, 120, 160, 200, 235, 265, 295, 320, 340, 360, 375, 390; 400, 405.

Zur Hydrierung verbraucht 9,90 ccm H_2

t = 645; Katalyt. Aktivität = 1,55.

2. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,0075 gr $Co^{\cdot\cdot}$ als $Co(NO_3)_2$.

Temperatur 29,5°; Druck 756,6; abgelesen alle 1½ Minuten. 40, 80, 120, 160, 195, 225, 255, 285, 310, 335, 350, 365, 380; 395, 405.

Zur Hydrierung verbraucht 9,80 ccm H_2

t = 675; Katalyt. Aktivität = 1,50.

Durch Zusatz von $Co^{\cdot\cdot}$ wird die katalytische Aktivität des palladinierten Wollstoffes nicht verändert.

VI. Versuche mit $NiSO_4$.

1. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,075 gr $Ni^{\cdot\cdot}$ als $NiSO_4$.

Temperatur 27°; Druck 757,6; abgelesen alle 2 Minuten. 45, 90, 130, 170, 205, 240, 275, 305, 330, 350, 370, 385, 395, 405.

Zur Hydrierung verbraucht 9,95 ccm H_2

t = 820; Katalyt. Aktivität = 1,22.

2. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. Temperatur 26°; Druck 757; abgelesen alle 2 Minuten. 40, 80, 120, 160, 195, 225, 260, 285, 310, 335, 355, 370, 380; 390, 400, 405.

Zur Hydrierung verbraucht 9,95 ccm H_2

t = 888; Katalyt. Aktivität = 1,13.

Keine merkliche Veränderung der katalytischen Aktivität.

VII. Versuche mit $FeSO_4$.

1. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 25°; Druck 759,6; abgelesen alle 2 Minuten. 45, 85, 125, 170, 210, 245, 275, 300, 320, 340, 355, 370, 380; 385, 390, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 9,90 ccm H_2
t = 800; Katalyt. Aktivität = 1,25.

2. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung.
0,075 gr $Fe^{\cdot\cdot}$ als $FeSO_4$.
Temperatur 25°; Druck 759,3; abgelesen alle 2 Minuten. 45, 90, 135, 175, 210, 240, 265, 290, 310, 325, 340, 350, 365; 380, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 9,75 ccm H_2
t = 840; Katalyt. Aktivität = 1,20.

Die katalytische Aktivität blieb unverändert.

VIII. Versuche mit $Al_2(SO_4)_3$.

1. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 25°; Druck 759,6; abgelesen alle 2 Minuten. 45, 90, 135, 180, 220, 255, 285, 305, 325, 345, 360, 375, 385, 390, 395.

Zur Hydrierung verbraucht 9,70 ccm H_2
t = 760; Katalyt. Aktivität = 1,31.

2. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung.
0,0075 gr $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ als $Al_2(SO_4)_3$.
Temperatur 25°; Druck 760; abgelesen alle 2 Minuten. 50, 100, 150, 195, 235, 270, 295, 315, 330, 345, 360, 370, 380; 390, 395, 400, 405.

Zur Hydrierung verbraucht 9,75 ccm H_2
t = 720; Katalyt. Aktivität = 1,40.

Durch Zusatz von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ hat sich die katalytische Aktivität nicht geändert.

Anschließend an die früheren Versuche, die den Zweck verfolgen, die spezifische Wirkung verschiedener Gifte in Abhängigkeit von der Giftmenge und der katalytischen Aktivität festzustellen, wurden eingehende Versuche mit KSCN ausgeführt. Ein und derselbe Katalysator wurde wiederholt mit 0,5 ccm KSCN-Lösung entsprechend 0,005 gr SCN' versetzt. Nach jedem Hydrierungsversuche mit diesem nur zum Teil vergifteten Katalysator stellte ich, nach gründlichem Aus-

waschen mit 2—3 Liter Wasser, mit demselben einen Versuch ohne Giftzusatz an, um festzustellen, ob die Vergiftung nur unter den Versuchsbedingungen wirksam ist, oder eine dauernde Veränderung des Katalysators bewirkt. Die Vergiftungsversuche habe ich solange fortgesetzt, bis die katalytische Aktivität auf 16% der ursprünglichen herabgesetzt wurde. Da das Verhalten des vergifteten Katalysators in Bezug auf seine Regenerierbarkeit nach den ersten Versuchen geklärt wurde, so wurden weitere Regenerierungsversuche nicht mehr ausgeführt. Wegen der Langsamkeit des Hydrierungsganges wurde dieser nur für die ersten $^2/_3$ der Hydrierungszeit verfolgt.

Im folgenden seien die einzelnen Versuche wiedergegeben.

Versuche mit KSCN.

1 a. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 22°; Druck 750,4; abgelesen jede Minute. 35, 80, 125, 170, 210, 245, 275, 300, 325, 340, 355, 365, 375; 385, 390, 395, 400, 405.
Zur Hydrierung verbraucht 9,80 ccm H_2
t = 410; Katalyt. Aktivität = 2,4.

1 b. Ohne Giftzusatz: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 23°; Druck 752,4; abgelesen jede Minute. 45, 95, 140, 185, 225, 260, 295, 320, 340, 355, 370, 380, 390; 395, 400, 405.
Zur Hydrierung verbraucht 9,90 ccm H_2
t = 376; Katalyt. Aktivität = 2,6.
Mittel aus 1 a und 1 b = 2,5.

2. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,005 gr SCN'.
Temperatur 23,5°; Druck 751,6; abgelesen alle 1½ Minuten. 30, 80, 125, 170, 205, 240, 270, 295 ...
t = 630; Katalyt. Aktivität = 1,6.

2 a. Regenerierungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 23,5°; Druck 750,2; abgelesen alle 1½ Minuten. 30, 80, 135, 180, 220, 255, 290 ...
t = 587; Katalyt. Aktivität = 1,7.
Wie man sieht, läßt sich der Katalysator unter den oben genannten Bedingungen nicht regenerieren: er muß deshalb als dauernd vergiftet angesehen werden.

3. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,005 gr SCN'.
Temperatur: 22°; Druck 751,4; abgelesen alle 2 Minuten. 40, 95, 150, 200, 240, 275, 295...
t = 696; Katalyt. Aktivität = 1,4.

3a. Regenerierungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 23°; Druck 752,4; abgelesen alle 2 Minuten. 45, 100, 155, 200, 245, 285, 315...
t = 675; Katalyt. Aktivität = 1,5.

4. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,005 gr SCN'.
Temperatur 22°; Druck 752,3; abgelesen alle 2½ Minuten. 45, 105, 160, 200, 240, 270, 295...
t = 900; Katalyt. Aktivität = 1,10.

4a. Regenerierungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 22,5°; Druck 753; abgelesen alle 2½ Minuten. 45, 110, 170, 225, 265, 300, 405...
t = 770; Katalyt. Aktivität = 1,3.

5. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,005 gr SCN'.
Temperatur 22,5°; Druck 751,4; abgelesen alle 2½ Minuten. 30, 80, 125, 160, 200, 235, 260, 285...
t = 1110; Katalyt. Aktivität = 0,9.

5a. Regenerierungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung.
Temperatur 25°; Druck 756,4; abgelesen alle 3 Minuten. 40, 100, 155, 205, 250, 280...
t = 1020; Katalyt. Aktivität = 1,0.

6. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,005 gr SCN'.
Temperatur 22,5°; Druck 755; abgelesen alle 3½ Minuten. 35, 90, 145, 190, 230, 260, 285...
t = 1386; Katalyt. Aktivität = 0,7.

7. Vergiftungsversuch: 10 ccm Maleinsäurelösung. 0,005 gr SCIV'.
Temperatur 23°; Druck 756; abgelesen alle 4 Minuten. 15, 50, 80, 110, 135, 155, 175, 195, 215, 225, 235, 250, 265; 275.
t = 3240; Katalyt. Aktivität = 0,3.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Sabalitschka für die Anregung zu diesen Untersuchungen und die jederzeitige Förderung meiner Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ebenso erlaube ich mir, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. C. Mannich für das stete Wohlwollen zu danken, das er mir während meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Lebenslauf.

Ich, Abram Durczin, wurde als Sohn des Kaufmannes Moses Durczin am 4. 6. 96 zu Dawid-Grodek geboren. Ich besuchte daselbst die Städtische Schule. Nach Erlangung des Reifezeugnisses im Jahre 1917 besuchte ich im Jahre 1919 die Universität zu Kiew. Nachdem ich mehrere Jahre als Lehrer im Gymnasium zu Kowel tätig war, kam ich im Jahre 1923 nach Deutschland, um das in Kiew begonnene Studium der Naturwissenschaften fortzusetzen. Ich widmete mich dem Studium der Chemie an den Hochschulen zu Jena und Berlin. Während meines Studiums hörte ich die Vorlesungen von Gutbier, Diels, Meier, Marckwald, Rosenheim, Sabalitschka, Schmidt, Schroeter und Wehnelt.